

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Caracterización mineralógica de los suelos tropicales
de la reserva forestal de la Universidad Agraria de la
Selva por difracción de rayos x y espectroscopía
Mössbauer**

TESIS

Para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Mirian Esther Mejía Santillán

ASESOR

Jorge A. Bravo Cabrejos

Lima - Perú

2011

Dedicado:

***A mis queridos Padres por su apoyo
incondicional.***

“Una mente que se abre a una nueva idea, jamás volverá a su tamaño original”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos están dirigidos a todas las personas y entidades que hicieron posible la realización de esta tesis.

Principalmente mi más sincero agradecimiento a mi asesor de tesis Dr. Jorge A. Bravo Cabrejos, cuyos méritos académicos, su larga experiencia y enseñanzas me guiaron a concluir esta tesis. Así como por la paciencia brindada durante la realización de la misma.

A mis compañeros del Grupo de Análisis de Suelos: Yezeña Huaypar, Alejandro Trujillo y Maria Luisa Cerón por su amistad y apoyo recibido.

Al Dr. José Fabris y su grupo de trabajo del Departamento de Química de la Universidad Federal de Minas Gerais por la colaboración en la toma de espectros Mössbauer a 110 K, los difractogramas de rayos X y por el apoyo recibido durante mi estadía.

Deseo asimismo expresar mi gratitud al profesor Dr. Eusebio Torres y a mi amigo Dr. César Castromonte por su gentil colaboración al ayudarme a acceder a artículos de investigación para el desarrollo de la tesis.

Y mi agradecimiento especial a la Escuela de Física de mi Alma máter, por facilitarme sus instalaciones para llevar a cabo esta tesis.

RESUMEN

El propósito de este trabajo de investigación es la caracterización mineralógica de la fracción arcillosa ($<2\mu\text{m}$) de tres muestras de suelos tropicales, seleccionadas de la Reserva Forestal de la Universidad Agraria de la Selva, localizada en la región Huanuco-Perú, enfatizando el estudio de los óxidos e hidróxidos de hierro (oxihidróxidos de hierro) y los minerales arcillosos presentes en las muestras con la ayuda del método químico de disolución selectiva ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) para la disolución de óxidos de hierro cristalinos. Las técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer por transmisión (EMT) a temperatura ambiente (TA) y 110 K fueron usadas para los análisis respectivos.

Estos suelos tropicales han sufrido fuertes procesos de meteorización teniendo como resultado valores de pH ligeramente a fuertemente ácidos ($< 6,4$). Los valores bajos de pH afecta la estabilidad de los minerales primarios causando la pérdida de silicio e incrementando la concentración de óxidos de hierro y aluminio. La concentración de goethita en las muestras estudiadas está relacionada al bajo valor de pH lo cual crea un ambiente adecuado para la preservación de este hidróxido de hierro.

En los difractogramas de rayos X de las fracciones arcillosas no tratadas, se evidencia que algunos minerales pobremente cristalinos están presentes mientras que, después del tratamiento selectivo se observa la presencia de nuevas fases de alúmino silicatos cristalinos y también la desaparición o disminución de algunas fases relacionadas con óxidos e hidróxidos de hierro en algunas de las fracciones arcillosas estudiadas.

Los análisis de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y de nitrógeno líquido (110 K) validan que parte del hierro presente en las fracciones arcillosas forman fases magnéticas como hematita y goethita. Los dobletes paramagnéticos de Fe^{3+} y Fe^{2+} de los espectros Mössbauer están atribuidos a las presencia de alúmino silicatos en estas fracciones. Los sitios ocupados por Fe^{2+} en los espectros a 110 K, los cuales no son visibles en los espectros a TA, podría ser explicado en términos de un proceso de transferencia de carga electrónica de intervalencia (intervalence charge transfer (IVCT)), activo a TA pero suprimido a 110 K.

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II SUELOS	
2.1 La Química de Suelos.	5
2.2 Intercambio y Retención de Aniones.	6
2.3 Degradación del Suelo.	6
2.4 Meteorización.	8
2.4.1 Meteorización Mecánica ó Física	8
2.4.2 Meteorización Química.	9
2.5 Diagénesis.	10
2.5.1 Compactación y Sedimentación.	11
2.5.2 Sustitución y Recristalización.	11
CAPÍTULO III ARCILLA	
3.1 Naturaleza y Comportamiento de la Arcilla.	13
3.2 Estructuras de las Arcillas.	13
3.3 Minerales Interestratificados.	16
3.3.1 Caracterización de la Estructura de Minerales Interestratificados.	17
3.3.2 Identificación de los Interestratificados.	18
3.3.3 Origen de los Minerales Interestratificados.	19
CAPÍTULO IV MAGNETISMO DE MINERALES	
4.1 Tipos de Magnetismo.	21
4.2 Comportamiento Magnético de los Óxidos de Hierro.	24
4.3 Óxidos de Hierro.	24
4.4 Magnetismo de Minerales Arcillosos y sus Óxidos de Hierro.	30
4.4.1 Transformación Natural y Meteorización.	30
4.5 Mecanismo de Reducción de Hierro Ligado a Filosilicatos.	31
4.5.1 Agente Reductor – Actividad del Radical Libre.	32
4.5.2 Procesos de Reducción.	34

4.6 Transferencia de Electrones de Intervalencia.	36
4.7 Ordenamiento Magnético.	40
CAPÍTULO V	DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X
5.1 Introducción.	42
5.2 Difractometría de Rayos X.	42
5.3 Ecuación de Bragg.	43
5.4 Patrón de Difracción	44
5.4.1 Factor de Forma Atómico.	44
5.4.2 La Función de Interferencia.	44
5.4.3 El Factor de Estructura.	45
5.4.4 Factor de Polarización	45
5.4.5 Factor de Lorentz	46
5.5 Preparación de la Muestra - Método de Polvo	46
CAPÍTULO VI	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
6.1 Introducción.	48
6.2 Absorción Resonante y Fluorescencia.	49
6.2.1 Ancho de Línea Natural.	49
6.3 Pérdida de Energía por Retroceso,	
Ensanchamiento de la Línea de Transición.	50
6.4 El Efecto Mössbauer.	55
6.5 Interacciones Hiperfinas.	56
6.5.1 Interacción Hiperfina Eléctrica.	57
6.5.2 Corrimiento Isomérico.	59
6.5.3 Desdoblamiento Cuadrupolar.	63
6.5.4 Desdoblamiento Magnético.	65
6.5.4.1 Contribución de la Interacción de Contacto de Fermi.	68
6.5.5 Interacciones Hiperfinas Magnéticas y Cuadrupolares Combinadas.	69
6.6 Área Relativa.	70
CAPÍTULO VII	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL
7.1 Preparación de la Muestra.	72
7.2 Técnicas Analíticas de Medida	73
7.2.1 Difractometría de Rayos X.	73
7.2.2 Espectroscopia Mössbauer.	74

7.2.3 Espesor Óptico de la Muestra.	76
CAPÍTULO VIII ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
8.1 Análisis Físico – Químicos.	77
8.2 Análisis por Difracción de Rayos X.	78
8.3 Análisis por Espectroscopia Mössbauer.	85
CAPÍTULO IX CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
9.1 Conclusiones.	99
9.2 Recomendaciones.	101
BIBLIOGRAFÍA	103
ANEXOS	106
Sistema de Clasificación de Suelos de la Fao-Unesco.	
Espectros de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de las Muestras Estudiadas.	

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El suelo tiene muchas funciones en el medio ambiente. Actúa como un filtro geológico de solutos indeseables de aguas superficiales o lluvia, o puede poner en libertad sustancias previamente absorbidas. Las superficies de los minerales de arcilla en suelos proveen un único entorno químico que usualmente facilita la transformación de nuevas especies químicas y de formas diferentes. Algunas de estas nuevas formas pueden ser más o menos deseables o más o menos más móviles que sus especies precursoras. El cambio de las propiedades superficiales de los minerales de arcillas en suelos a través de la oxidación o reducción del Fe estructural tendrá un gran impacto sobre la capacidad del interlaminado del mineral arcilla para atrapar o secuestrar cationes metálicos, los cuales afectarán la viabilidad de éstos.

En la Región Amazónica sólo el 3,5% de los suelos tropicales son aptos para cultivos en limpio, el 2,9% para cultivos permanentes y el 7,6% son aptos para pastos, siendo 86% de la mayoría se los suelos de aptitud forestal y de protección. Estas características motivaron a que se realizara este estudio de la fracción arcillosa de los suelos tropicales en la Reserva Forestal de la Universidad Agraria de la Selva, localizada en la Región Huánuco-Perú, a una altitud de 670 m.s.n.m y coordenadas de 75° 35'O y 9°9'S, de clima tropical suave con una precipitación promedio anual de 3,079 m y temperatura promedio de 23°C. Los suelos de esta zona, según sus características edáficas, se clasifican en tierras aptas para producción forestal y tierras de protección.

Las tierras de producción forestal están ubicadas en los alrededores de la Universidad; son suelos profundos y de textura franco arcilloso - arcillosa, pobre de pedregosidad, con drenaje interno lento, de reacción extremadamente ácida a fuertemente ácida, erosión moderada, libre de sales. Estos suelos representan el 50,5% del área total. Mientras que las tierras de protección están caracterizadas por sus limitaciones extremas que las hacen inapropiadas para propósitos agropecuarios o forestales, pero tienen el fin de servir como refugio de la vida silvestre y forestal de protección, y representan el 49.5% del área total.

En suelos de regiones tropicales, con temperaturas altas y regímenes pluviométricos elevados, la meteorización produce como resultado un aumento de la acidez. La disminución del pH compromete la estabilidad de los minerales primarios (Almeida,

1979) y disminuye la actividad de la sílice en solución, con pérdida de silicio y concentración de óxidos de Fe y Al. En regiones de clima más templados, las pérdidas menores de sílice contribuyen a la formación de minerales de arcilla de silicio (Moniz, 1967). En suelos tropicales, la hidrólisis es el principal mecanismo de alteración de las rocas. Las muestras de suelos tropicales estudiadas en el presente trabajo han sufrido fuertes procesos de meteorización teniendo como resultado valores de pH ligeramente a fuertemente ácidos ($< 6,4$), que han afectado la estabilidad de los minerales primarios disminuyendo el silicio e incrementado la concentración de oxihidróxidos. Esto es verificado en el análisis elemental por fluorescencia de rayos X [1]. Así la concentración de goethita en las muestras estudiadas está relacionada al bajo valor de pH, lo cual también crea un ambiente adecuado para la preservación de este hidróxido de hierro.

Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización mineralógica fueron difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer de transmisión. También se realizó procedimientos químicos y físicos para medir el pH, análisis textural y la determinación del porcentaje de materia orgánica así como la eliminación de ésta. Para eliminar la alta concentración de hierro en la fracción arcillosa se usó el tratamiento químico DCB de disolución selectiva de oxihidróxidos de hierro cristalinos por el procedimiento de Merha y Jackson [2].

En esta tesis se reportan los análisis por DRX y MET de la fracción arcillosa de tres muestras catalogadas como Supte, Tornillo y Cacao. La toma de datos por DRX de la fracción arcillosa y las medidas a temperatura de 110 K por EMT se llevaron a cabo en los laboratorios del Departamento de Química de la Universidad Federal de Minas Gerais- Belo Horizonte. Por otro lado, los estudios por EMT a temperatura ambiente (TA) fueron realizados en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

En los difractogramas de rayos X de las fracciones arcillosas no tratadas, algunos minerales pobremente cristalinos están presentes mientras que después del tratamiento selectivo de DCB la presencia de otras fases de alúmino silicatos cristalinos se hacen evidentes, también se observa la desaparición o disminución de algunas fases

relacionadas con óxidos e hidróxidos de hierro en algunas de las fracciones arcillosas estudiadas.

El análisis de los espectros Mössbauer a TA y a 110 K valida que parte del hierro presente en las fracciones arcillosas forman fases magnéticas como hematita y goethita, mientras que los dobletes paramagnéticos de Fe^{3+} y Fe^{2+} de los espectros Mössbauer se atribuyen a la presencia de aluminio silicatos en estas fracciones.

La baja cristalinidad de las fases mineralógicas (oxihidróxidos) presentes en las muestras hace que los picos de reflexión en los difractogramas sean anchos y de baja intensidad, y algunas veces superpuestos con otras reflexiones de minerales arcillosos. Por esta razón para los estudios de oxihidróxidos se usó el tratamiento selectivo de DCB. Mediante la espectroscopia Mössbauer se puede obtener información de los compuestos de Fe presentes en la fracción arcillosa ya sean cristalinos o amorfos y/o sustituciones de iones de Fe por otros cationes. Esta técnica permite detectar los compuestos de Fe en concentraciones muy bajas sin importar la presencia de otros compuestos sin Fe.

El presente trabajo ha sido desarrollado en nueve capítulos. El primero describe la motivación del trabajo y el lugar de extracción de las muestras, así como los procesos principales que se dan en la formación de un suelo. En el segundo capítulo se estudia en detalle los procesos físico-químicos involucrados en un suelo por su importancia para la interpretación del presente trabajo. En el capítulo tres se describe el estudio de los minerales de arcilla poniendo énfasis en los minerales interestratificados dada la presencia de estos minerales en las fracciones estudiadas. En el capítulo cuatro se detalla el comportamiento magnético de minerales arcillosos y óxidos de hierro, así como los posibles mecanismos de reducción del hierro por el agente químico reductor ditionito, utilizado en la técnica DCB (ditionito-citrato-bicarbonato). Los dos capítulos siguientes describen los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas en desarrollo del trabajo, en el capítulo cinco se dan los conceptos básicos y las leyes que rigen la difracción de rayos X, y en el capítulo seis se describe la teoría de la espectroscopia Mössbauer y se explica el efecto Mössbauer.

La metodología experimental desarrollada en este trabajo se describe en el capítulo siete. En este capítulo se describe los procedimientos preliminares a los que han sido sometidas las muestras y las técnicas de preparación de las muestras para los análisis

respectivos. En el siguiente capítulo se discuten y analizan los resultados físico-químicos y los resultados obtenidos por las técnicas analíticas utilizadas. Se presentan los difractogramas obtenidos por DRX y los espectros Mössbauer obtenidos a TA y 110 K, así como las respectivas identificaciones de las fases mineralógicas presentes en cada una de las muestras.

De los análisis realizados en el capítulo anterior, se expone un último capítulo con las conclusiones y algunas recomendaciones que surgen del presente trabajo, que se espera sean de utilidad para otros trabajos similares.

Adicionalmente, este trabajo contiene un anexo que contempla la clasificación de suelos, y los resultados obtenidos por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), que dan relevancia al desarrollo de este trabajo.

CAPÍTULO II

SUELOS

2.1 LA QUÍMICA DE SUELOS ÁCIDOS

El pH del suelo ha sido usualmente la variable que afecta grandemente numerosos procesos y reacciones químicas en el suelo. Así que es importante saber cuan ácido es un suelo, esta medición puede ser expresada como $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Los suelos con $\text{pH} < 7$ son ácidos, con $\text{pH} > 7$ son considerados alcalinos, y los de $\text{pH} = 7$ son asumidos como neutrales. Los rangos de pH en un suelo son clasificados como se muestra en la tabla 2.1 Los gestores más importantes de la acidez de un suelo mineral-orgánico son el H y el Al, siendo el Al el más importante, excepto para aquellos suelos con bajo valores de pH (<4).

El pH del suelo significativamente afecta la disponibilidad de nutrir plantas y microorganismos. A bajos pH se puede observar que el Al, Fe y Mn son más solubles y pueden ser tóxicos para las plantas pero a medida que el pH incrementa, la solubilidad de estos minerales decrece y ocurre la precipitación de éstos.

Uno de los mayores problemas para el crecimiento de las plantas en suelos ácidos es la toxicidad del aluminio. El aluminio en la solución suelo causa enanismo en las raíces y gigantismo en plantas susceptibles. El grado de toxicidad es dependiente del tipo de plantas y la especie de Al [3].

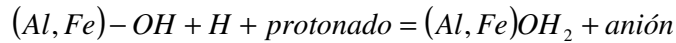
Valores bajos de pH pueden también incrementar la solubilidad de metales pesados que pueden ser también nocivos para las plantas.

Tabla 2.1 Los rangos de pH

Valor de pH	Características
4,0 – 4,5	Muy fuertemente ácida
4,5 – 5,5	Fuertemente ácida
5,5 – 6,5	Ácida
6,5 – 6,8	Ligeramente ácida
6,8 – 7,2	Neutra
7,2 – 7,5	Ligeramente alcalina
7,5 – 8,5	Alcalina
8,5 – 9,5	Fuertemente alcalina

2.2 INTERCAMBIO Y RETENCIÓN DE ANIONES

En el fenómeno de intercambio, existen fuerzas electrostáticas, como de adsorción. Las cargas para los cambios de aniones se originan por la adición de protones a la superficie del tipo de $(Al, Fe)-OH$. El fenómeno se ilustra mediante la siguiente reacción en suelos ácidos altamente meteorizados:



Los hidroxilos toman átomos de hidrógeno (protones) o son protonados. Los aniones retenidos son intercambiables. Para la existencia de estas cargas, el suelo debe ser fuertemente ácido en el caso de minerales cristalinos. En suelos con altos contenidos de alofán y sesquióxidos, la adsorción se vuelve importante, aún en valores menos ácidos. Suelos con coloides cargados positivamente, adsorben iones como nitratos y cloruros mientras que el calcio, el magnesio y el potasio son susceptibles al lavaje.

2.3 DEGRADACIÓN DEL SUELO

El suelo es un cuerpo natural de profundidad variable, compuesto de materiales orgánicos y minerales que a su vez se diferencian entre sí por sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas. El suelo es diferente de la roca madre de la cual procede debido a la acción conjunta de una serie de factores como: material orgánico, clima, vegetación, topografía y tiempo. Una vez constituido el suelo éste no permanece en equilibrio estático, sino que está en permanente equilibrio dinámico. En realidad el suelo es un sistema abierto a flujos de materia y energía.

Además, el suelo es un recurso natural, escaso y no renovable a corto plazo. Las funciones que cumple son como: sustrato para la producción de biomasa, filtro para la retención de sustancias, minimiza las alteraciones producidas en los ciclos naturales del agua y nutrientes, transforma productos, fuente de materia primas, reserva de agua y como medio que sirve como soporte.

La mala utilización del suelo altera considerablemente sus funciones causando pérdidas en cualquiera de sus propiedades, bien sean físicas, químicas o biológicas o en forma combinada, que impidan el buen desarrollo de los cultivos y el despliegue de las potencialidades de los suelos para la obtención de buenos rendimientos. Esta disminución de su calidad se conoce como degradación del suelo.

La degradación del suelo puede tener un origen natural ó antrópico. La principal diferencia entre los dos procesos es la velocidad en que se producen, siendo por lo general, mucho más rápida la debida a la acción humana.

La degradación por el agua y pérdida de la superficie del suelo es el tipo de degradación más común en los suelos, comúnmente conocido como erosión laminar. Se presenta en una gran amplitud de condiciones climáticas, condiciones físicas y uso de la tierra. Como en esta parte del suelo se encuentran los nutrientes, éstos se pierden en forma conjunta con las partículas del suelo, y tiende hacia un empobrecimiento; se incrementan la escorienda y los procesos de erosión que afectan amplias extensiones de áreas agrícolas y pastizales de la sierra. En la Cordillera Subandina, zonas de reciente deforestación después de su incorporación a la agricultura, a los pocos años su estado de degradación es tan fuerte que afecta a más del 50% del área.

La pérdida de nutrientes y/o materia orgánica y deterioro químico es otro tipo de degradación que se presenta en suelos de moderada a pobre fertilidad, sin suficiente aplicación de estiércol o fertilizantes. Es causa del agotamiento de los suelos y decrecimiento de la producción. Este fenómeno está presente principalmente en aquellos suelos de la Cordillera Subandina y de la Baja Amazonia, que han sido deforestados y donde se práctica una agricultura de bajos insumos. En pocos años los suelos se vuelven improductivos y extremadamente ácidos, allí solo crece la Shapumba. Los parámetros más relevantes para establecer la vulnerabilidad del suelo son: la textura, contenido de materia orgánica, presencia de Fe y Al, pH y condiciones redox, capacidad de intercambio catiónico, presencia de carbonatos y presencia de silicatos fácilmente alterables.

Los minerales de arcilla presentan sustituciones isomórficas, dando lugar a una densidad de carga superficial localizada en la superficie o cavidad siloxano; igualmente presentada en los bordes; esta densidad de carga depende del valor del pH, debido a la protonación o desprotonación de los grupos de superficie llamados aluminol y silanol.

Los óxidos de hierro presentan actividad superficial dependiendo del pH, igualmente con pérdida o ganancia de un protón sobre el grupo hidroxilo. Uno de los oxihidróxidos más estudiados es la goethita que presenta cuatro tipos diferentes de grupo superficial. Los tres primeros se deben a la presencia del átomo de oxígeno del grupo de superficie. La reactividad del oxígeno es distinta según esté coordinado a 1, 2 ó 3 iones de Fe dentro de la estructura. El otro grupo activo se localiza en un Fe terminal que actúa

como ácido de Lewis, adsorbiendo una molécula de agua quedando pues constituido el otro grupo de superficie, cuya actividad también se debe a la presencia del oxígeno del hidroxilo.

2.4 METEORIZACIÓN

Se define como la desintegración física o descomposición química de las rocas y los minerales naturales del ambiente, para formar el suelo. Los agentes atmosféricos actúan sobre la capa más externa de la corteza terrestre alterando o erosionando las rocas y minerales, y convirtiéndolos en diferentes fragmentos o residuos que pueden ser transportados y sedimentados. Este proceso se realiza de dos formas: mediante una acción física (mecánica o disgregación) y otra química (descomposición o alteración), aunque dependiendo del clima de cada región puede predominar una u otra; al conjunto de estas acciones se le denomina *meteorización*. Estas definiciones pueden variar dependiendo de los autores; en algunos casos se considera que la meteorización es el producto de la acción química, mientras que la acción física consiste sólo en la disgregación.

Como se ha dicho, la meteorización produce fragmentos de rocas y minerales, así como otros productos residuales y solubles, que pueden ser transportados y depositados en otros niveles, lo que deja nuevas superficies expuestas a la meteorización. Este proceso está tan ligado al concepto de erosión que en muchas ocasiones se consideran sinónimos, al no existir una clara distinción de donde empiezan y terminan ambos, pues tanto uno como el otro culminan con el desgaste paulatino del relieve, aunque se asume que el agente inicial de la meteorización es la atmósfera, para posteriormente ser transportados y sedimentados los elementos por medio del viento y el agua.

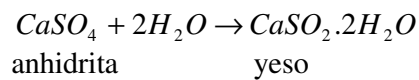
2.4.1 METEORIZACIÓN MECÁNICA O FÍSICA

La meteorización mecánica ó física es la disgregación física de las rocas en fragmentos, pero sin que varíe su composición química. Los agentes actuantes son los cambios de temperatura, humedad y actividad biológica. Tras la meteorización mecánica, las superficies creadas mediante los distintos fragmentos quedan dispuestas a la acción de la meteorización química.

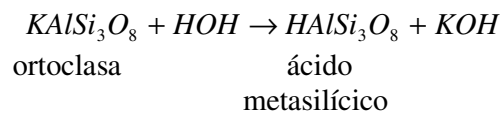
2.4.2 METEORIZACIÓN QUÍMICA

Tan pronto se inicia la disgregación, se inicia la descomposición, el agua es vital en este proceso que cambia la composición química. La meteorización química incluye:

Hidratación de ciertos minerales que se asocian con moléculas de agua, bien sobre la superficie de los minerales sin causar profunda modificación del mineral en si mismo, o el agua es absorbida y la estructura mineral se expande originando tensiones adicionales dentro de la roca, causando cambio en sus propiedades. Como ejemplo tenemos la formación del yeso a partir de la anhidrita:

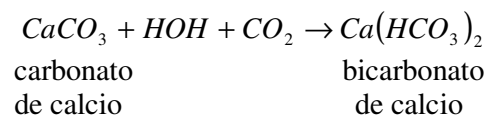


Hidrólisis es el reemplazo de cationes en la estructura de los silicatos primarios por los iones de hidrógeno desde la solución suelo y llegando a la completa descomposición de los minerales. El hidrógeno del agua tiende a reemplazar los iones básicos causando desintegración de la estructura y la formación de nuevos compuestos. Es especialmente importante en la descomposición de los feldespatos. La reacción puede representarse por lo siguiente:

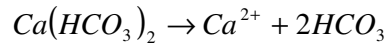


El ácido silícico es muy inestable, continua su descomposición hidrónica para formar el material amorfo, alofán o cristalino, halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Solución En el suelo hay pocas sustancias que son solubles en agua o ácido carbónico. El agua disuelve las sales solubles, tales como nitratos, carbonatos, cloruros, sulfatos. Un ejemplo es la carbonatación, importante en la descomposición del calcáreo y la dolomita. El agua y el bióxido de carbono forman el ácido carbónico (H_2CO_3), el cual es un agente químico sobre el calcáreo; la reacción es:

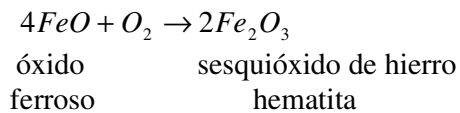


El bicarbonato de calcio es soluble y por consiguiente el Ca es removido de solución:

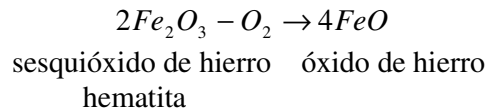


Oxidación se considera como la unión del oxígeno con otro elemento o el incremento en la cantidad de oxígeno en el compuesto. En la atmósfera alrededor del 20 % es oxígeno libre, el cual es el principal constituyente para oxidación en las rocas y los suelos.

Minerales como la pirita (FeS_2) son susceptibles a la oxidación debido a que el hierro tiene una gran afinidad con el oxígeno. Cuando la pirita se oxida y el ion ferroso se oxida en ion férrico, se forma hematita y el azufre liberado se combina con el agua para producir una solución débil de ácido sulfúrico, acelerando la meteorización química. El hierro oxidado en varios grados imparte los colores rojos y amarillos a los suelos.



Reducción ocurre ante limitada presencia de oxígeno. El efecto es reducir el hierro de su fórmula férrica, a la forma ferrosa altamente móvil. La siguiente reacción ilustra el proceso:



2.5 DIAGÉNESIS

La diagénesis son los cambios físicos y químicos que afectan a un sedimento una vez depositado y que se producen a temperaturas y presiones relativamente bajas; el conjunto de alteraciones que ocurren a temperaturas y presiones elevadas se llama metamorfismo.

Los fenómenos diagenéticos como cementación, compactación, sustitución y recristalización transforman las partículas sin consolidar que constituyen el sedimento en una roca sedimentaria dura. La formación de esta roca dura a partir de los elementos sueltos se llama litificación. Son ejemplos la transformación de arena en arenisca, de fango en esquisto o de turba en hulla.

Todas las partículas sedimentarias se ven afectadas por la diagénesis, con independencia de dónde se presenten y de que deriven de la meteorización de rocas ígneas y rocas sedimentarias más antiguas o del depósito de conchas de mar y esqueletos de animales o de otra clase de material orgánico. Las partículas sedimentarias son transportadas por el agua o el viento desde su lugar de origen y normalmente, pero no siempre, depositadas de nuevo bajo el agua, donde empiezan a sufrir algunas de las alteraciones diagenéticas. Éstas pueden ser muy radicales, con modificaciones como la composición química o la estructura, el tamaño, la textura y el color de los cristales.

2.5.1 COMPACTACIÓN Y CEMENTACIÓN

Son los dos fenómenos diagenéticos básicos. El primero es físico y consiste en la compresión de las partículas sedimentarias sueltas a medida que se van acumulando unas capas sobre otras. Con la profundidad aumenta la presión; las partículas se empaquetan con mayor densidad y el agua que había entre ellas es expulsada. El resultado final puede ser una roca dura en las profundidades del yacimiento, aunque en general la compactación no basta para inducir la litificación. Casi siempre debe ir acompañada de cementación, que es una alteración química y consiste en la precipitación de nuevos minerales como calcita, dolomita, siderita, óxidos de hierro y sílice en los poros que quedan entre las partículas; estos minerales desplazan el agua y unen más íntimamente los sedimentos. Puede empezar muy rápido, mientras las partículas sedimentarias están todavía en la superficie terrestre. Así, las aguas subterráneas con calcita y otros minerales disueltos pueden cementar partículas cuando se evapora y deposita la calcita (como ocurre en regiones desérticas).

La cementación se produce por reacción química entre las partículas sedimentarias inestables y el agua de los poros.

2.5.2 SUSTITUCIÓN Y RECRISTALIZACIÓN

Se produce sustitución cuando un mineral contenido en un sedimento es lavado y en su lugar se precipita otro. Es común en areniscas y esquistos, pero también puede ocurrir en sedimentos formados a partir de conchas fósiles (calizas). Éstas son casi siempre de calcita, aunque es muy común encontrar ejemplos en los que ésta ha sido totalmente sustituida por sílice o pirita. La recristalización es particularmente importante en materiales calizos y consiste en que el mineral de origen conserva su composición química, pero los cristales que forma se hacen más grandes. Como el 'fango' fino de cal

recristaliza fácilmente en calcita y de textura más tosca. La autigénesis es la formación de nuevos minerales a partir de los compuestos químicos reciclados del sedimento originalmente depositado. Son ejemplos el desarrollo de minerales arcillosos a partir de los feldespatos contenidos en el material de origen o la generación de hematitas (Fe_2O_3) a partir del hierro tomado del interior de las partículas originales. También los seres vivos pueden intervenir en la diagénesis alterando los sedimentos y destruyendo su estructura o aportando material en forma de depósitos fecales.

El estudio de la diagénesis tiene una importancia económica considerable. Los cambios diagenéticos que experimenta un sedimento determinan si la roca formada atraparé el petróleo crudo o lo dejará pasar. De hecho, buena parte de la investigación en este campo realizada en las últimas décadas la han llevado a cabo las compañías petrolíferas, interesadas en determinar qué rocas tienen la porosidad y la permeabilidad adecuadas para convertirse en buenos depósitos o conductores de crudo.

CAPÍTULO III

ARCILLA

3.1 NATURALEZA Y COMPORTAMIENTO DE LAS ARCILLAS

El término arcilla trae muchas connotaciones, las cuales no son necesariamente mutuamente consistentes. En el lenguaje diario, esto sugiere un suelo que tiende a retener agua y se convierte suave y moldeable cuando está húmedo. En un sentido más exacto, en el contexto de la textura del suelo, este designa un rango de partículas más pequeñas que $2\ \mu\text{m}$. En el sentido mineralógico, se refiere a un gran grupo de minerales, muchos de los cuales ocurren en la fracción arcilla del suelo. Las arcillas están constituidas de minerales secundarios formados en el suelo por la meteorización de los minerales primarios, es decir, minerales presentes en la roca originaria del cual el suelo fue formado.

Los numerosos minerales de arcilla exhiben variaciones en prevalencia, propiedades y en la manera que ellos afectan el comportamiento del suelo. Raramente cualquiera de estos minerales ocurre en depósitos homogéneos, generalmente en los suelos ellos ocurren en mixturas, la composición específica de las cuales depende en cada caso de la naturaleza de los procesos de formación del suelo.

Para entender por qué y cómo la fracción arcilla sirve como el constituyente activo del suelo, nosotros debemos estudiar la estructura y función de los minerales de arcilla.

3.2 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

Los minerales más comunes en la fracción arcillosa de suelos de regiones templadas son los alúmino silicatos, mientras que en regiones tropicales los óxidos hidratados de hierro y aluminio pueden ser los más comunes. Los típicos alúmino silicatos aparecen como microcristales laminados, compuesto de dos unidades estructurales básicas, un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno rodeando un catión central, usualmente Si^{4+} y un octaedro formado de seis átomos de oxígeno o cuatro hidroxilos rodeando un catión de menor valencia, usualmente Al^{3+} o Mg^{2+} . Estas estructuras son mostradas en la figura 3.1.

Los cationes fundamentales, Si y (Mg-Al), se rodean de O y (OH) formando dos tipos fundamentales de poliedros de coordinación

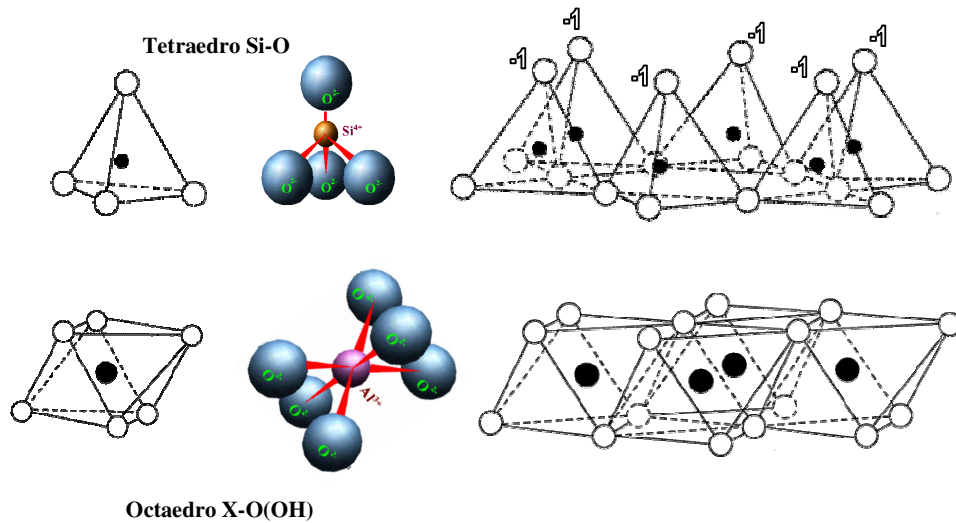


Figura 3.1 Unidades estructurales básicas de un mineral de arcilla

Los tetraedros se juntan por medio de subplanos, esquinas basales, compartiendo átomos de oxígenos, en un arreglo hexagonal los cuales forman una delgada capa de solo $4,93 \text{ \AA}$ de espesor. Los octaedros están similarmente unidos a lo largo de sus lados para formar un arreglo triangular; estas capas son usualmente de $5,05 \text{ \AA}$ de espesor. Dependiendo del apilamiento de capas tetraedrales a octaedrales las láminas de los minerales alúmino silicatos serán principalmente del tipo 1:1 ó 2:1.

En los minerales tipo 1:1 como la caolinita, una capa octaedral se junta por la compartición de átomos de oxígenos a una sola capa tetraedral. En los minerales tipo 2:1 como la montmorillonita, la capa octaedral está unida también por la compartición de oxígenos a dos capas tetraedrales, una a cada lado. Esto se muestra en la figura 3.2 (a) y (b).

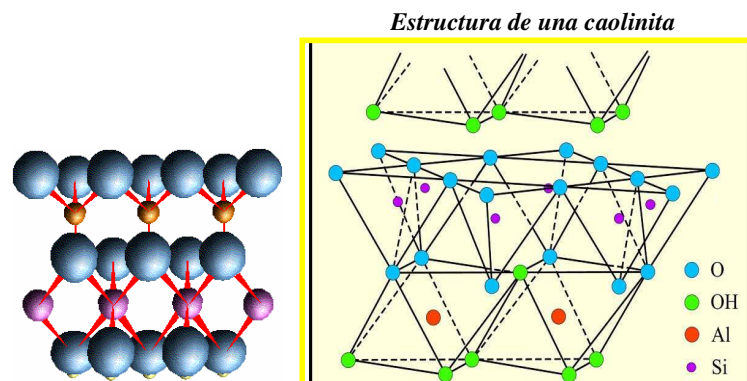


Figura 3.2 (a) Arreglo estructural de un mineral de arcilla del tipo 1:1

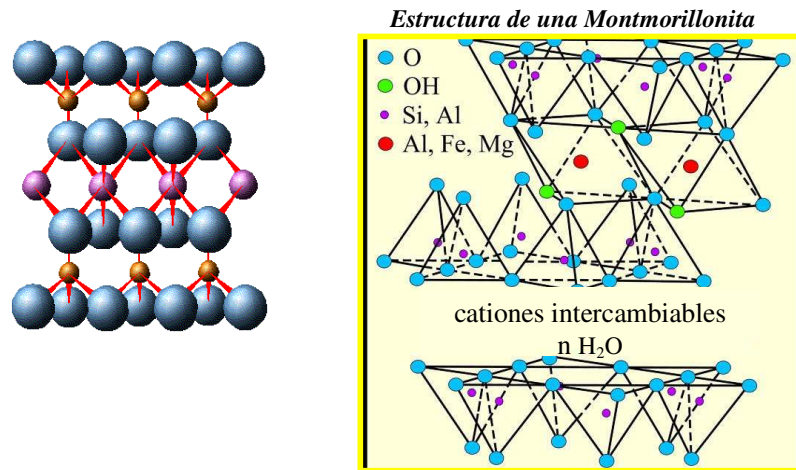


Figura 3.2 (b) Arreglo estructural de un mineral de arcilla del tipo 2:1

Una partícula de arcilla está compuesta por una múltiple lámina apilada (o unidad de celdas) denominada Lamellae. La estructura descrita es una idealización. Típicamente, algunas sustituciones de iones de aproximadamente igual radio, llamados reemplazamientos isomórficos ocurren durante la cristalización. En las capas tetraédricas el Al^{3+} puede tomar el lugar del Si^{4+} , mientras que en la capa octaédrica el Mg^{2+} puede ser sustituido por Al^{3+} . Consecuentemente, internamente ocurre un desbalance de las cargas negativas en diferentes sitios dentro de la Lamellae. Otra fuente de desbalance de carga en los cristales de arcilla es la incompleta neutralización de la carga de los átomos terminales de los lados de la red. Estos desbalances de carga pueden ser compensados externamente por la adsorción de iones (mayormente por cationes) los cuales se concentran cerca de la superficie externa de las partículas de arcilla y ocasionalmente penetran dentro del espacio interlaminar. Los cationes adsorbidos, incluyendo Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} , no son una parte integral de la estructura de la red y pueden ser reemplazados, o intercambiados por otros cationes de la solución suelo. El fenómeno de intercambio de cationes es de gran importancia en los suelos, ya que éste afecta la retención y liberación de nutrientes y otras sales, así también como los procesos de floculación y dispersión de coloides en suelos.

3.3 MINERALES INTERESTRAIFICADOS

Minerales interestraificados o minerales de capas mezcladas son aquellos cuyos cristales individuales están constituidos por celdas o capas unitarias de dos o más tipos. Su importancia dentro de los minerales de arcilla de suelos es muy grande, y es probable que una parte considerable de las arcillas de suelos esté compuesta por interestraificados de variada composición. Como lo indican Weaver y Pollard, en muchos casos estas diferencias no son detectables por los métodos de análisis de rutina, y por ello, desde un punto de vista práctico, los minerales deberían clasificarse como interestraificados sólo si las capas constituyentes fuesen suficientemente abundantes o diferentes en carácter para que su presencia específica pudiese ser establecida por difracción de rayos X.

De hecho los minerales de arcilla pueden estar constituidos por un solo mineral o por dos o más especies mezcladas en diferentes proporciones. Tales mezclas pueden o no ser discretas, es decir, cada especie mantiene su individualidad o especificidad en el conjunto o se modifica sensiblemente. Son las analogías en la configuración atómica de sus redes las que posibilitan la existencia de los minerales interestraificados. Interestratificación es una intercalación, regular o al azar, de las unidades estructurales de minerales de arcilla o de capas de hidróxidos en otras unidades estructurales afines, y por ello, dada la morfología foliar de estos minerales, la intercalación se produce esencialmente a lo largo del eje c, particularmente entre los filosilicatos de capas 2:1 y 2:2. Ello se debe a que en los filosilicatos las unidades básicas de caolinita, halloysita, vermiculita, clorita o montmorillonita tienen en común, o muy próximas, las dimensiones a y b de sus celdas elementales, de modo que es permisible una intercalación o a lo largo del eje c, en superposición paralela.

Los minerales interestratificados representan un tipo especial de intercrecimiento que, en la mayoría de los casos, están relacionados por un factor genético común. Un caso simple lo constituyen los filosilicatos hidratados. La vermiculita y montmorillonita son especies hidratadas de estructura micácea, que constituyen capas de agua entre sus capas elementales, por ello es común los interestratificados de mica-vermiculita o mica-montmorillonita.

Hidróxidos de naturaleza gibbsítica o brucítica pueden intercalarse en algunos minerales de capa, originando interestratificados de mica-clorita o, si simultáneamente ocurriese hidratación, de vermiculita-clorita, montmorillonita-clorita o aún en casos más complejos como interestratificados ternarios de mica-montmorillonita-clorita.

Las cloritas mismas pueden concebirse como especie interestratificada ya que consisten en una intercalación regular de brucita (clorita trioctaédrica) o de gibbsita de desarrollo imperfecto (clorita dioctaédrica) entre capas de mica o talco.

Todos los antecedentes señalan que el problema de los minerales interestratificados, tanto en su identificación, origen y formación, es complejo para explicar las sutiles relaciones que se establecen entre ellos y los minerales de arcilla comunes.

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS INTERESTRATIFICADOS

- Según el número de componentes: las mezclas pueden ser binarias, ternarias o cuaternarias. Tenemos ejemplo de mezclas binarias como: mica-vermiculita, clorita-vermiculita, clorita-mica, montmorillonita-mica, etc.
- Si se considera que A y B son las unidades de estructura de dos minerales, la distribución de las capas, según el grado de orden, (según MacEwan et al) serán regulares BABAB..... o de tener secuencia de azar, desordenada, esto es ABBAABAABBBB.... o de ser segregadas, es decir, una estructura compleja con segregación zonal de cristalitos. Un esquema de estas interestratificaciones se puede ver en la figura 3.3.

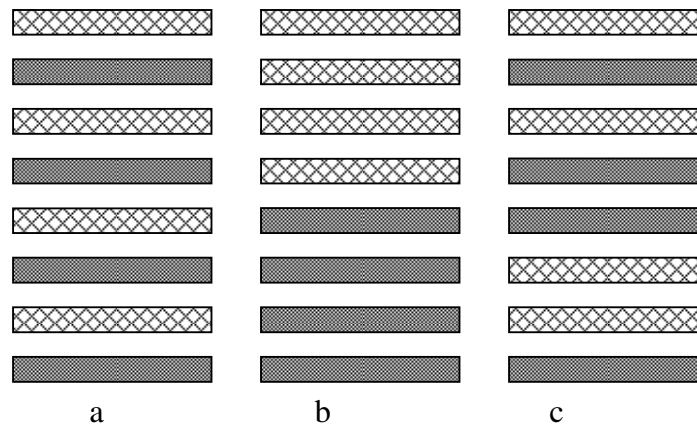


Figura 3.3 Diversos tipos de interestratificados según el grado de orden. a: alternancia regular ABABAB....., b: segregada AAA.....BBBB..., c: desordenada ABABBAAB....

3.3.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS INTERESTRATIFICADOS

Es indudable que la difracción de rayos X es el método más adecuado para la identificación de los minerales interestratificados, aunque también se usa el análisis térmico diferencial.

En los interestratificados regulares el apilamiento de las capas definido a lo largo del eje c y la celda unitaria es equivalente a la suma de las capas componentes, lo que determina una serie de reflexiones $(00l)$ regulares y enteras.

En los interestratificados irregulares la posición de las líneas de difracción variará con la cantidad relativa de los componentes, factores de polarización y un factor de forma de las capas. Si uno de los componentes se encuentra en proporción muy baja, las reflexiones diferirán muy poco de las del mineral mayoritario, pero si el componente aludido se encuentra en mayor proporción ($>10\%$) se producirán efectos particulares en la simetría de los picos y las reflexiones de los planos basales formarán una serie irregular, no entera de los espaciados. Una serie no entera de los espaciados significa que los órdenes de reflexión no se presentan como un submúltiplo del espacio basal, es decir: d , $d/2$, $d/3$, etc a diferencia de los interestratificados regulares. No se encuentran espaciados grandes, ya que la difracción ocurre en un espacio intermedio de los componentes. Por ejemplo, un interestratificado al azar de capas de 10 \AA a 15 \AA producirá una reflexión $(00l)$ compuesta de un espaciado intermedio entre 10 \AA y 15 \AA , cuya posición dependerá de la abundancia de las capas individuales. Aparecerá una reflexión fuerte de 5 \AA que estará compuesta por reflexiones (002) de las capas de 10 \AA y (003) de las capas de 15 \AA . Una débil reflexión a $7,5 \text{ \AA}$ se obtendrá sólo si la cantidad relativa de las capas de 15 \AA es suficiente. Cabe resaltar que la posición e intensidad de las reflexiones compuestas no varían linealmente en sentido estricto, con la abundancia de los constituyentes, aunque en primera instancia podría admitirse que así ocurre.

Frecuentemente en un difractograma de rayos X, se observa la aparición de un “plateau” en la región de $10 - 18 \text{ \AA}$ con picos pequeños o sin ellos, señalando la presencia de un interestratificado, este “plateau” es un síntoma de lo que Jackson llama “limitación en el eje c ”, es decir la ocupación a lo largo del eje c por filosilicatos de capa $2:1$ o $2:2$, siendo cada una de ellas poco extensa para producir picos de difracción. Tales zonas “amorfás a los rayos X” constan de una distribución con un número promedio de alrededor de 10 capas.

3.3.3 ORIGEN DE LOS MINERALES ESTRATIFICADOS

Basado en numerosos estudios y experiencias en Japón por Hayashi y Shimoda, estiman que estos minerales son el resultado de modificaciones experimentados por un mineral original debido a cambios en las condiciones ambientales. Consideran que hay dos tipos de estos minerales: el “tipo desviación” y el tipo de “capas mixtas”. El primero tiene una estructura suficientemente homogénea como para que pueda describirse como formada por una combinación de capas diferentes. El segundo es heterogéneo, tiene una estructura interestratificada de dos o más clases de capas que se agrupan ya sea en forma regular, desordenada o al azar. Se cree que en el tipo de capas mixtas cada componente presenta propiedades del tipo desviación.

Normalmente los minerales de capas mezcladas se encuentran donde ocurrieron ataques sucesivos bajo ambientes químicos diferentes. Sudo et al, consideran que uno de los mecanismos de formación de los minerales de capas mixtas tiene origen en defectos estructurales latentes en el mineral parental. Por ejemplo, una variación en la proporción de los iones isomórficos conduciría a que las capas fuesen ligeramente diferentes. Cuando en un grupo de capas la cantidad de defectos es considerablemente mayor que en otro grupo, el ataque químico podría producir una alteración selectiva en la capa más defectuosa, determinando la formación de un mineral de capas mixtas desordenadas o al azar.

La formación de una estructura de capas mixtas regulares es concebida por Sudo et al, como consecuencia de un definido carácter polar de las capas motivado por defectos de configuración. Ello implica que, en una capa de silicato, dos hojas tetraédricas podrían ser completamente diferentes una de la otra en la distribución o proporción de los iones Si y Al. Como unidades polares, éstas tienden a unirse entre sí para formar, mediante giros submicroscópicos, unidades no polares. Se podría considerar un modelo como constituido de capas polares apiladas unas sobre otras, con la polaridad siempre en oposición en cualquiera de las capas adyacentes. Sometida tal estructura a ataque químico, este producirá alteración a intervalos de una capa, pudiendo, por esta vía, originarse una estructura de capas mixtas regulares.

La formación del mineral tipo desviación no requiere necesariamente el concurso de defectos estructurales, ya que aún un cristal perfecto podría, por una alteración ligera, cambiar al tipo desviación. Pero, justamente debido a la estructura perfecta del mineral original, se requeriría una meteorización continua prolongada o intensa acción

hidrotermal para provocar esta ligera alteración. Ahora, si el mineral original tiene defectos de estructura, se alterará más fácilmente al tipo desviación y originará, posiblemente, un mineral de capas mixtas por ataque químico, el cual determina una alteración selectiva hacia las capas con más defectos.

CAPÍTULO IV

MAGNETISMO DE MINERALES

Los materiales magnéticos se pueden clasificar como pertenecientes a algún tipo de magnetismo, dependiendo de sus propiedades magnéticas. Cuando un material es colocado en un campo magnético externo, el vector de magnetización \mathbf{M} es proporcional a la intensidad del campo magnético \mathbf{H} , el vector magnetización puede escribirse $\mathbf{M} = \chi_M \mathbf{H}$, donde χ_M es un factor adimensional llamado susceptibilidad magnética del material, que caracteriza su propiedad magnética.

4.1 TIPOS DE MAGNETISMO

Diamagnetismo: es una propiedad básica de todas las sustancias que sufren una ligera repulsión por un campo magnético. La susceptibilidad magnética χ_M de materiales diamagnéticos es negativa y pequeña (-10^{-6}) e independiente de la temperatura. Los óxidos de hierro algunas veces muestran algún grado de diamagnetismo.

Paramagnetismo: las sustancias paramagnéticas son atraídas hacia un campo magnético. Tales sustancias poseen electrones desapareados los cuales están aleatoriamente orientados. Cada átomo, ion o molécula de una sustancia paramagnética puede ser visualizado como un pequeño magneto con su propio momento magnético inherente. La aplicación de un campo magnético causa un parcial alineamiento de los magnetos paralelos al campo. La susceptibilidad magnética χ_M es positiva y pequeña (0 a 0,001) y varía con la temperatura. Su comportamiento es descrito por la ley de

$$\text{Curie-Weiss } \chi_M = \frac{C_M}{T - T_C}$$

donde C_M y T_C son la constante y la temperatura de Curie respectivamente, T es la temperatura absoluta. La dependencia en la temperatura de χ_M es producto de dos tendencias opuestas; a medida que la temperatura se eleva, el alineamiento de los momentos magnéticos incrementa en la sustancia, lo cual es refrenado por las fuertes vibraciones térmicas, produciendo que χ_M decrezca.

Ferromagnetismo: en sustancias ferromagnéticas, el alineamiento de los espines de los electrones es permanente y antiparalelo al campo magnético interno. Tal sustancia tiene un ordenamiento magnético total neto, una gran permeabilidad magnética y una gran susceptibilidad magnética positiva ($0,01-10^6$), con la elevación de la temperatura, el ordenamiento magnético de los espines decrece debido a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos individuales y la susceptibilidad decae rápidamente.

Antiferromagnetismo: en las sustancias antiferromagnéticas, los espines de los electrones son de igual momento magnético y están alineados antiparalelamente. Tales sustancias tienen momento magnético cero, una permeabilidad positiva, y una pequeña susceptibilidad magnética positiva (0-0,1). El incremento de la temperatura usualmente causa un aumento en la susceptibilidad porque rompe el ordenamiento antiparalelo.

Ferrimagnetismo: es parecido al caso de antiferromagnetismo, donde los espines poseen un alineamiento magnético antiparalelo, pero los espines tienen diferentes momentos obteniéndose un momento magnético neto diferente de cero.

Superparamagnetismo: surge como el resultado de la anisotropía magnética, es decir, la existencia de direcciones preferenciales cristalográficas a lo largo de las cuales los espines de los electrones son más fácilmente alineados y la sustancia más fácilmente magnetizada. La dirección preferencial de fácil magnetización es a lo largo de algunos ejes cristalográficos o conjunto de ejes, por ejemplo para la magnetita las direcciones son a lo largo de $[111]$. Si una suficiente energía es suministrada, el magnetismo puede ser invertido a lo largo de los ejes. El tiempo requerido para invertir el espín, tiempo de relajación, τ , depende de la barrera de energía entre los estados de espín invertido y paralelo. La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura de $\tau \propto e^{\left(\frac{KV}{kT}\right)}$, donde la barrera de energía entre los estados de espín invertido y paralelo es el producto del volumen de la partícula V y la densidad de energía anisotrópica K (la cual es función del tamaño de partícula). La relajación superparamagnética ocurre cuando la energía térmica de las partículas sobrepasa la activación de la barrera de energía entre los estados de espín, permitiendo rápidas fluctuaciones espontáneas entre estos estados. El efecto de la inversión de los espines hace que el campo magnético neto se reduzca o se anule.

Debido a que el efecto superparamagnético depende del tamaño de partícula y de la densidad de energía anisotrópica, usualmente se manifiesta a temperatura ambiente en óxidos de hierro con tamaño de partículas menores de 10 nm; la relajación superparamagnética puede ser evitada bajando la temperatura lo cual produce un incremento de τ . Las partículas superparamagnéticas usualmente se ordenan debajo de una temperatura de bloqueo, la cual viene dada por $T_B = \frac{K V}{25k}$ [4].

Super-ferromagnetismo: las propiedades magnéticas de microcristales como goethita microcristalina no pueden ser descritas por teorías existentes de excitación magnética colectiva y relajación paramagnética. Sin embargo, un modelo en el cual la interacción magnética entre las partículas es tomada en cuenta podría explicar dichas propiedades. Una modificación de la teoría de campo medio de Weiss para la interacción de partículas provee buenos resultados. Este modelo es denominado “super-ferromagnetismo” [5].

Esperomagnetismo: es una propiedad de algunos materiales amorfos o materiales ordenados pobremente conteniendo ligandos metal-O-metal, en los cuales si el ligando contiene un momento magnético puede soportar reacciones de superintercambio [6].

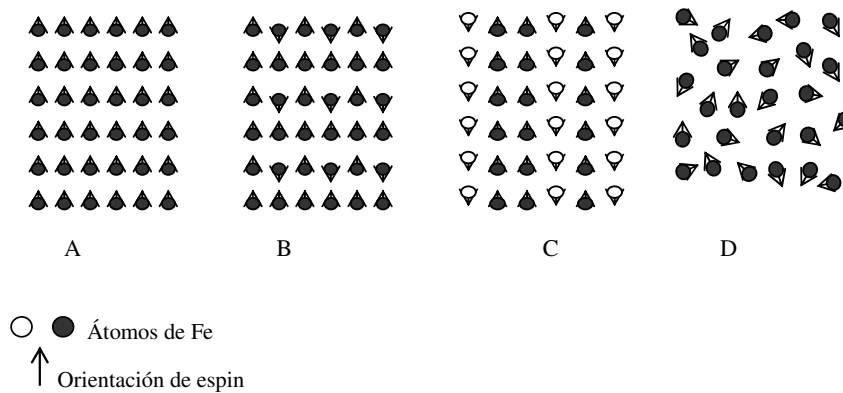


Figura 4.1 Ilustración esquemática del ordenamiento magnético A= ferromagnético, B= antiferromagnético, C= ferrimagnético, D= esperomagnético.

4.2 COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO

El principal tipo de interacción magnética entre iones de Fe en sitios adyacentes dentro un sólido es la interacción de intercambio electrostática; ésta tiende a causar alineamiento paralelo o antiparalelo de los espines. En óxidos de hierro, los iones de Fe^{3+} están rodeados por iones de O^{2-} ó OH^- , así que la interacción de intercambio electrostática procede vía el ligando mediador, este proceso es denominado de superintercambio.

Los electrones *d* desapareados en los orbitales e_g de los iones de Fe^{3+} interactúan magnéticamente con electrones del orbital *p* de los iones de O^{2-} ; el catión y el ligando están lo suficientemente cerca para permitir el acoplamiento de sus electrones.

Las interacciones de intercambio son fuertes cuando los ángulos de ligadura del Fe^{3+} son de 120° - 180° y es más débil cuando el ángulo es de 90° . Los tipos de interacciones de intercambio se listan en la tabla 4.1. En el caso de los óxidos de Fe^{2+} las interacciones de superintercambio muestran una similar dependencia con los ángulos de ligadura. Cuando el Fe^{2+} y Fe^{3+} están conjuntamente presentes, puede ocurrir la delocalización electrónica entre Fe^{2+} y Fe^{3+} sobre sitios adyacentes.

Tabla 4.1 Tipos de interacciones de intercambio [7]

Enlace	Fe-O-Fe	Tipo de interacción
$\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$	90°	Antiferromagnetismo débil
	$120\text{-}180^\circ$	Antiferromagnetismo fuerte
$\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}$	90°	Ferromagnetismo débil
	$120\text{-}180^\circ$	Antiferromagnetismo fuerte

4.3 ÓXIDOS DE HIERRO

Una lista de los óxidos de Fe^{3+} que se pueden encontrar en la naturaleza, su abundancia relativa y sus propiedades magnéticas están dadas en la tabla 4.2

En los suelos y arcillas los óxidos de hierro están usualmente presentes en la forma de de partículas de pequeño tamaño, ocasionalmente dentro del rango nanométricos (es decir, nanofases).

El octaedro (FeO_6 ó $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$) es la unidad estructural básica para todos los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro. Estos pueden estar ligados por bordes, esquinas o caras. Para formar diferentes arreglos estructurales, cada átomo de Fe está rodeado por seis oxígenos o por un total de seis iones de O^{2-} y OH^- . Como los aniones son mucho

más grandes que los cationes (el radio del ion O^{2-} es 0,14 nm, mientras que del Fe^{3+} y Fe^{2+} son 0,065 y 0,082 nm), el arreglo de los aniones y en la manera como ellos están ligados gobiernan la estructura cristalina de los diferentes óxidos de Fe [8]. La goethita y hematita son llamados óxidos de fase α debido a que esta fase estructural consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de aniones, mientras que la lepidocrocita y maghemita son de fase γ con una estructura basada en un empaquetamiento cúbico compacto (ccp) de aniones. Siendo las fases α más estables que las fases γ . El catión Fe^{3+} puede ser reemplazado por Al^{3+} , Mn^{3+} y Cr^{3+} vía sustitución isomórfica. Otros cationes como Ni, Ti, Co, Cu y Zn también pueden ser encontrados dentro de la estructura de los óxidos de hierro [9]. El Al usualmente sustituye al hierro estructural en goethitas y hematitas naturales; el grado de sustitución por Al puede alcanzar el 33 y 15 mol % respectivamente, así que la fórmula de estos minerales puede ser escrita como $\alpha(Fe,Al)OOH$ y $\alpha(Fe,Al)_2O_3$. Debido a que el radio iónico del Al^{3+} es más pequeño que del Fe^{3+} (0,0535 vs. 0,0645 nm en coordinación octahedral), tal sustitución causa una contracción de la estructura, la cual puede ser observada por difracción de rayos X.

Goethita (α FeOOH) es el óxido de hierro más común y termodinámicamente más estable encontrado en suelos. Su estructura consiste de un arreglo hcp de aniones O^{2-} y OH apilados a lo largo de la dirección [100] con iones de Fe^{3+} ocupando el intersticio octaédrico de la lámina, los iones de hierro están arreglados en doble fila separadas por dobles filas vacías. La goethita pura es antiferromagnética a temperatura ambiente con una temperatura de Neel T_N de 400 K. Para su formación se requieren condiciones extremadamente hidrotérmicas, por lo cual es raro encontrarla bien cristalizada. Por ejemplo, en los suelos la goethita se encuentra generalmente como producto de la meteorización de los silicatos de Fe^{2+} . La forma que presenta es de pequeñas agujas (tamaño nanométrico) formando conglomerados y pobremente cristalizadas. Este tipo de goethita exhibe un comportamiento superparamagnético, en el cual el espectro Mössbauer está gobernado por el tiempo de relajación $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$ con k la constante de Boltzman, V el volumen de la partícula y K la densidad de energía anisotrópica (10^3 Jm^{-3}). La transición doblete a sexteto en los espectros Mössbauer está determinada por la temperatura de bloqueo T_B , es decir la temperatura en la cual la expresión de arriba produce un τ igual al tiempo característico de la medida Mössbauer

de aproximadamente 10^{-8} s. Debido a la no uniformidad del tamaño de partícula en la goethita, un amplio rango de temperaturas de bloqueo están presentes. El doblete se incrementa a expensas del sexteto cuando se incrementa la temperatura. El comportamiento magnético de la goethita es influenciado por la densidad de energía anisotrópica, tamaño de partícula y sustitución de Al.

La sustitución de Al en la estructura de la goethita reduce la T_N ; cuando la razón $Al/(Fe+Al)$ se incrementa de 0 a 0,3, T_N baja desde 390 a 210 K [10].

Por otro lado, en el estado antiferromagnético los espines están ordenados a lo largo del eje c , con alto y bajo espín, en cadenas alternadas de octaedros (figura 4.2) produciéndose una fuerte interacción de intercambio entre los octaedros que comparten esquinas dentro de cadenas continuas, debido a que el ángulo de ligadura Fe-O-Fe es 124° . Mientras que las interacciones de superintercambio entre los octaedros que comparten bordes son débiles debido al bajo ángulo de ligadura.

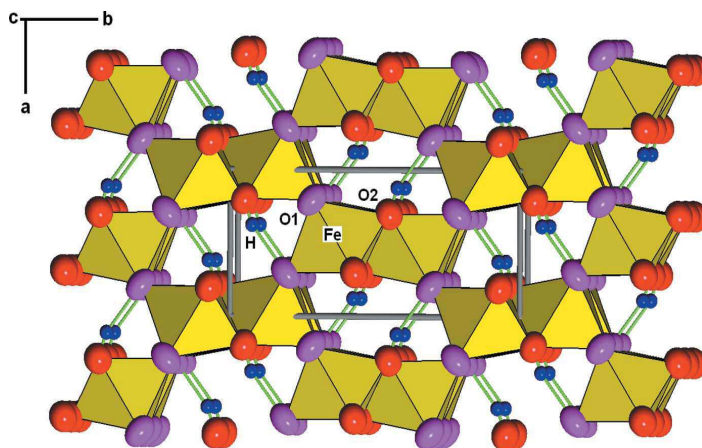


Figura 4.2 Estructura cristalina de la goethita (α FeOOH)

Hematita (α Fe₂O₃) es el más abundante óxido de hierro en suelos y sedimentos. Particularmente está presente en regiones con clima cálido. La hematita pedogenética consiste de cristales nanométricos. El perfil del espectro Mössbauer está gobernado por la relajación superparamagnética, sin embargo, la densidad de energía anisotrópica es del orden de 10^4 J/m^3 produciendo una temperatura de bloqueo que es más grande que en el caso de la goethita. La hematita es un mineral antiferromagnético con estructura corundón, consistente de un arreglo hcp de iones de oxígenos apilados a lo largo de la dirección [001], es decir, los planos de los iones son paralelos a los planos (001) en el cual dos tercios de los sitios están ocupados con cationes de Fe^{3+} , de manera regular dos

de estos sitios están llenos, seguido de una vacancia en el plano del arreglo de los cationes. El arreglo de los cationes produce pares de octaedros FeO_6 , cada octaedro comparte lados con tres octaedros vecinos del mismo plano y una cara con un octaedro del plano adyacente, ver figura 4.3

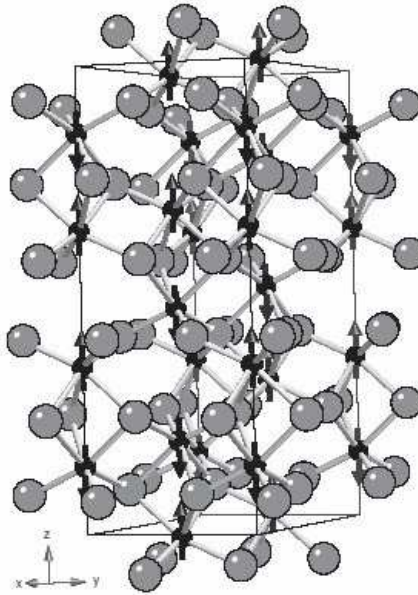


Figura 4.3 Estructura de la hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$) en un arreglo hexagonal con vectores que indican la dirección de los espines orientados a lo largo de $[111]$ por debajo de la transición de Morin $\sim 250 \text{ K}$. Oxígeno = ● Hierro = ●

La hematita es paramagnética a la temperatura de 965 K (temperatura de Curie). Se presenta en ciertos suelos ordenada magnéticamente a temperatura ambiente. La hematita pura y bien cristalizada presenta una transformación de antiferromagnética a débilmente ferromagnética a una temperatura de 256 K , conocida como transición de Morin ver figura 4.4. Esta transición consiste en la reorientación de 90° de los espines de la dirección $[001]$ al plano basal (perpendicular a $[001]$) en donde los espines están ligeramente inclinados. Efectos morfológicos tal como tamaño de partícula, imperfecciones de la red, la sustitución catiónica y la presencia de micro y macroporos tiene una profunda influencia sobre la transición de Morin y el comportamiento magnético de la hematita.

Por otro lado, la transición de Morin se suprime para partículas menores de 20 nm . La combinación de la pobre cristalinidad y sustitución de Al conlleva a la coexistencia de

las fases ferro- y antiferromagnética en un rango de temperatura dentro una muestra homogénea.

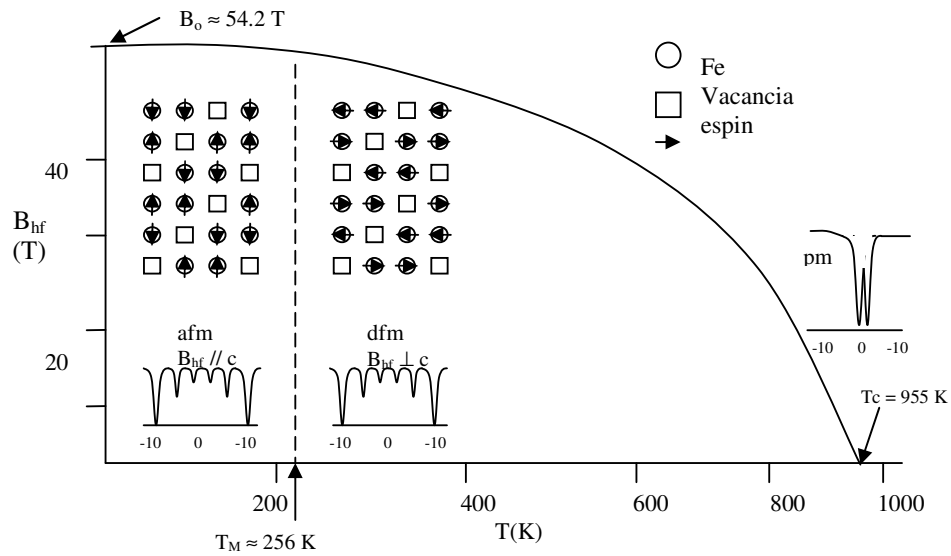


Figura 4.4 Dependencia de las propiedades magnéticas de la hematita con la temperatura. T_C = temperatura de Curie, T_M = temperatura de Morin, pm = región paramagnética, dfm = región débilmente ferromagnética, afm = región antiferromagnética.

Tabla 4.2 Óxidos de Fe^{3+} y sus propiedades magnéticas

Mineral	Ocurrencia	Composición	T_N, T_C	Fase Mag.	B_{hf} (T)	δ/Fe (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
					Temperatura ambiente			4.2 K	
Magnetita	común	Fe_3O_4	850	fim	49,2	0,26	$\leq 0,02$	50,6	0.00
					46,1	0,67	$\leq 0,02$	36-52 ^b	1,18-(-0,79)
Hematita	muy común	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	955	dfm	51,8	0,37	-0,20 ó	54,2	0,41
								53,5	-0,20
Maghemita	común	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	~ 950	fim	50,0	0,23	$\leq 0,02$	52,0	$\leq 0,02$
					50,0	0,35	$\leq 0,02$	53,0	$\leq 0,02$
Goethita	muy común	αFeOOH	400	afm	38,0	0,37	-0,26	50,6	-0,25
Akaganeita	muy raro	βFeOOH	299	afm	-	0,38	0,55	47,3	-0,81
						0,37	0,95	47,8	-0,24
								48,9	-0,02
Lepidocrocita	común	γFeOOH	77	afm	-	0,37	0,53	45,8	0,02
Ferroxyhita	muy raro	δFeOOH	450	fim	41	0,37	-0,06	53	~ 0,0
								52	~ 0,0
Ferrihidrita	común	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	115	spm	-	0,35	0,62 ^d	50 ^d	-0,07
			25 ^c		-	0,35	0,78 ^d	47 ^d	-0,02
Bernalita	muy raro	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	427	dfm	41,5	0,38	$\leq 0,01$	56,2	$\leq 0,01$

(fim= ferrimagnético, afm= antiferromagnético, dfm= débilmente ferromagnético, spm= speromagnético)

b = varios sitios magnéticos debajo de la temperatura de Verwey ~ 120 K

c = rango de la temperatura de bloqueo superparamagnética, la cual varían en función de la cristalinidad

d = máxima probabilidades de desdoblamiento cuadrupolar y distribución de campo hiperfino.

4.4 MAGNETISMO DE MINERALES ARCILLOSOS Y SUS ÓXIDOS ASOCIADOS

Una de las virtudes de la técnica Mössbauer es su habilidad para distinguir el hierro en la red de arcilla del hierro asociado a óxidos los cuales están en forma de envoltura alrededor de la partícula de arcilla. Esta técnica es especialmente útil en estudios de suelos donde los óxidos son la fase predominante que alberga al hierro en algunos horizontes. En un espectro tomado a temperatura suficientemente baja, usualmente 4,2 K, por debajo de la temperatura de bloqueo superparamagnética, los oxihidróxidos de Fe cristalinos y amorfos [6], pueden ser identificados por los parámetros hiperfinos (δ , ΔE_Q , B_{hf}) del espectro. Así mismo, ciertas arcillas con alto contenido de hierro podrían ordenarse magnéticamente a 4,2 K dado por la interacción de intercambio magnético en pares aislados de iones cercanos. En la práctica, arcillas que contienen grandes cantidades de hierro no son muy comunes.

La diferenciación de hierro en la red u óxidos por espectros tomados a baja temperatura es prácticamente posible porque los minerales de arcilla susceptibles al ordenamiento magnético contienen hierro en estado ferroso, mientras que los óxidos contienen hierro en estado férrico, siendo los dos espectros distinguibles rápidamente.

4.4.1 TRANSFORMACIÓN NATURAL Y METEORIZACIÓN

La principal categoría de transformaciones geológicas implicada en los minerales arcillosos son la meteorización y la neoformación [11]. La meteorización es el proceso de degradación por lo cual las rocas se descomponen en suelos. Los suelos son eventualmente transportados y depositados como sedimentos, los cuales se desarrollan y evolucionan durante millones de años, pudiendo transcurrir antes que ellos sufran metamorfosis. Este es el periodo de diagénesis.

Los sedimentos pueden ser transformados estructuralmente y químicamente por acción hidrotermal, este proceso se denomina neoformación, el cual incluye la formación de agregados y la reconstrucción de minerales arcillosos en presencia de soluciones hidrotermales salinas ricas en sílice.

El hierro juega un importante rol tanto en la meteorización como en la neoformación y éste es particularmente interesante para observar las recientes evoluciones de fases que albergan hierro dentro de perfiles de suelos o sedimentos.

De las transformaciones naturales que implican las capas de silicatos, la meteorización ha recibido más atención. Muchos grupos han estudiado los cambios en escamas de

micas a través de un perfil de suelo [12,13]. La meteorización se da en mayor magnitud en micas trioctaedrales que en dioctaedrales, y existen marcadas diferencias entre diferentes horizontes. Citemos como ejemplo el producto final de meteorización de la biotita que es la vermiculita o caolinita. En ciertas circunstancias los productos finales son productos intermedios que pueden formar capas mixtas de biotita-vermiculita o clorita-vermiculita. Los parámetros Mössbauer de hierro en capas octaedrales son bastantes insensibles a intercalaciones entre laminas 2:1, pero ocurren cambios drásticos en el estado de oxidación y ocupancia de sitios del hierro durante la meteorización.

Se ha encontrado que el proceso de meteorización implica principalmente la pérdida de Fe^{2+} de las capas octaedrales mientras que el Fe^{3+} permanece constante. Muchos mecanismos han sido propuestos para explicar la oxidación del hierro en minerales arcillosos. Uno de ellos es simplemente el lavado del Fe^{2+} en solución. Otro es la oxidación del Fe^{2+} en la capa octaedral, la cual puede estar acompañada de la pérdida de protones del grupo hidroxilo o también por la expulsión física de algún Fe^{3+} de las láminas para mantener la neutralidad de la carga. Existe evidencia que ambos procesos pueden ocurrir en la naturaleza. Una clara imagen del proceso de meteorización debería emerger en adelante si el hierro de la red es distinguible de los óxidos de hierro de capa o intercapa por medio de espectros tomados a baja temperatura. En algunos casos no es posible distinguir completamente las diferentes modificaciones estructurales de FeOOH , aún con espectros a 4,2 K debido a los efectos de tamaño de partícula.

4.5 MECANISMOS DE REDUCCIÓN DEL HIERRO LIGADO A FILOSILICATOS

El estado de oxidación del Fe en la estructura de los minerales de arcilla afecta muchas propiedades fisicoquímicas de la arcilla. Las modificaciones debido a las reacciones redox en la interfase sólido –líquido son gobernadas por la energía termodinámica del par redox y por la proporción en la cual estas reacciones proceden. La superficie del sólido en el medio crea un único entorno químico que influye en las reacciones energéticas y cinéticas entre los componentes químicos.

El conocimiento de la concentración de la solución o la sola actividad de los metales es suficiente para proveer un modelo completo de explicación debido a que en la región de interface ocurren dos fenómenos que están ausentes en la solución. El primero es que la superficie del sólido se convierte en un participante activo como producto y reactante en la reacción química. El segundo es que los constituyentes químicos en la solución están

bajo la influencia de las fuerzas electrostáticas de Van Der Waals entre otras que alteran su energía potencial o reactividad [14].

4.5.1 AGENTE REDUCTOR – ACTIVIDAD DEL RADICAL LIBRE

La reducción del Fe estructural en esmectitas ferruginosas por diferentes agentes reductores tiene implicaciones importantes en el comportamiento redox de metales susceptibles al entorno.

Los agentes reductores comunmente usados pueden ser ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), sulfato (S^{2-}), trisulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), hidrazina (N_2H_4), ácido ascórbico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6$), oxalato ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) y fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). En una serie de experimentos que fueron llevados a cabo a diferentes temperaturas y con diferentes tiempos de contactos entre arcilla y agente reductor, los resultados revelan que existen grandes diferencias entre el poder reductor existente entre estos agentes. Entre los agente reductores inorgánicos el ditionito ha demostrado tener una muy fuerte habilidad reductora frente al trisulfato. Entre los agentes orgánicos el poder de reducción se da en el siguiente orden $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6 > \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \approx \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$.

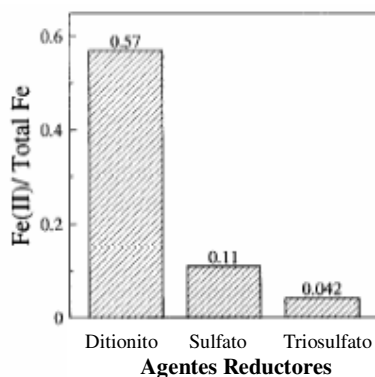
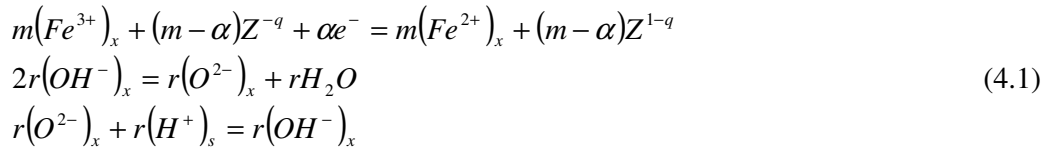


Figura 4.5. Cantidad de Fe estructural reducido en una esmectita sódica en diferentes soluciones de 0.01 M de ditionito($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), sulfato de sodio (Na_2S), trisulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) después de 24 horas a 25°C

La figura 4.5 revela la habilidad reductora relativa del ditionito, sulfato y trisulfato en esmectita ferruginosas a temperatura ambiente (25°C). Se observa que el ditionito tiene mayor habilidad para reducir el Fe^{3+} estructural que los otros componentes.

Aparentemente la arcilla reacciona inicialmente con el radical libre SO_2^- , proveniente del ditionito, el cual dona un electrón a la arcilla. Pero a medida que la reacción procede, electrones no apareados son producidos dentro de la estructura cristalina de la arcilla. Esta explicación es consistente con estudios recientes de Stucki et al. [15], Lear y Stucki [16,17], que están basados fuertemente en medidas de carga laminar; algunos

de los cationes de Fe son reducidos por una fuente de electrones (denotados por Z en la ecuación 4.1) del interior de la estructura de la arcilla. La sustitución de los sitios tetraedrales por Al pueden proveer tal fuente de alto potencial de electrones debido a la baja valencia del catión tetraedral. Este paso debería ocurrir solo después de una suficiente reducción del Fe^{3+} por SO_2^- para activar o catalizar el movimiento de los electrones internos al Fe^{3+} estructural. Este proceso debe ser igual a la siguiente reacción propuesta por Stucki y Lear [17]:



Donde x y s denotan las fases arcilla y solución, Z es un donador de electrones no identificado localizado dentro del cristal de arcilla, el cual puede estar en el sitio tetraedral sustituido por Al, e^- representa el agente reductor en la solución que rodea al cristal de arcilla, y se cree que es del radical libre SO_2^- , cuando $Na_2S_2O_4$ es el agente reductor; m , r y α son coeficientes estequiométricos. De acuerdo a la hipótesis, el Fe estructural es reducido parcialmente por el electrón transferido desde la fuente interior y parcialmente por el agente externo; además, la reducción es acompañada por reacciones de dehidroxilación y protonación.

El punto de contacto entre la arcilla y el agente reductor aún es desconocido. El mismo argumento de la repulsión coulombiana entre el anión $S_2O_4^{2-}$ acercándose a la carga negativa de la superficie basal del mineral de arcilla también se aplica al anión radical libre SO_2^- , excepto quizás que la alta reactividad del radical libre sobrepasaría la barrera de energía de repulsión coulombiana. Según Neta et al [18], colisiones semejantes a cargas donde uno de los participantes es un radical libre no son inusuales. Sin embargo, alternativamente, el radical libre puede reaccionar a los lados de las láminas de arcilla, estableciendo un camino de conducción a través de la lámina y los iones internos de Fe. Tal proceso es concebible en esmectitas ricas en Fe y esto podría explicar por qué se observa una reducción incompleta del agente $Na_2S_2O_4$ en esmectitas pobres en Fe.

La conductividad de electrones desde el lado laminar a través de la hoja octaedral debería depender fuertemente de la presencia del metal de transición. Sin embargo, Lear y Stucki [19], basándose en medidas de interacción de intercambio magnético y de transferencia de electrones de valencia, concluyeron que el Fe estructural es reducido casi aleatoriamente dentro de la hoja octaedral. Solo la reducción desde los lados de la

lámina posiblemente crearía una reducción frontal pasando a través de la lámina, creando dominios homogéneos de Fe^{2+} y Fe^{3+} con un número constante de pares de $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ en la interfase oxidada-reducida.

4.5.2 PROCESOS DE REDUCCIÓN

El mecanismo de reducción para el Fe^{3+} en esmectitas depende de la naturaleza del agente reductor y el medio en el cual la reducción tiene lugar. Los métodos de laboratorio podrían o no replicar los procesos redox que ocurren naturalmente.

La figura 4.6 es una ilustración conceptual de cómo el potencial de reducción o energía del electrón externo reducido podría estar relacionado al Fe^{2+} producido y el tipo de proceso ancillar que ocurre. (Ejemplos de este proceso están presentes en las ecuaciones 4.1). Se puede reducir una pequeña cantidad de Fe^{3+} a Fe^{2+} en el cristal mineral de arcilla por un número de agentes reductores teniendo solo una capacidad de reducción modesta (teniendo energía similar a E_1), como se indica por la pequeña barrera de energía A. El efecto principal del agente es simplemente reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , con un incremento en la carga laminar y probablemente una disminución en la energía de estabilización de la red cristalina porque la estructura dioctaedral naturalmente prefiere cationes octaedrales trivalentes.

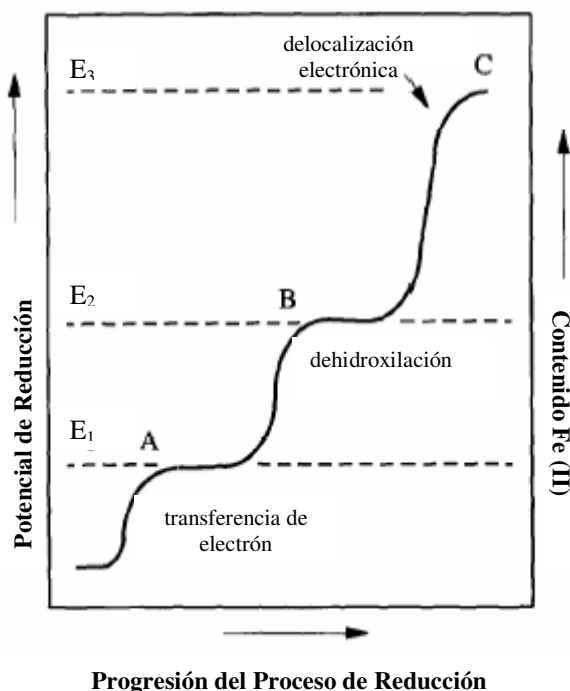


Figura 4.6 Modelo conceptual de la relación entre la energía de reducción de electrones, contenido de Fe^{2+} estructural y la progresión del proceso de reducción en esmectitas ferroguminosas

Además, la reducción por agentes que tienen más grandes capacidades reductoras (teniendo energías similares a E_2 o E_3), tal como el radical libre de SO_2^- , produce un proceso de dehidroxilación indicado por la barrera de energía B. Este proceso fue reportado por Stucki y Roht [20], basados en la información de espectroscopia infrarroja. Otros cambios en la estructura del cristal también pueden ocurrir; estos cambios en el cristal mineral de arcilla, combinada con la alta energía electrónica del radical libre eventualmente superan la barrera de energía C, la cual moviliza los electrones presentes en el cristal de arcilla como orbitales moleculares o metálicos o como bandas de conductividad de semiconductores. Los electrones delocalizados entonces son capturados por el Fe^{3+} , efectuándose el fomento de la reducción del Fe.

En esmectitas con bajo contenido en Fe, tal como la montmorillonita, que podría tener menor carácter metálico en comparación a una esmectita con alto contenido de Fe, la configuración de la barrera de energía podría variar dependiendo del contenido total de Fe en la arcilla. El decrecimiento del carácter metálico disminuye la probabilidad para procesos de delocalización de electrones representado por la barrera C.

La explicación de por qué el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduce más Fe^{3+} en la estructura de arcilla que otros agentes reductores que tienen similar potencial de reducción puede ser debido a

que cuando electrones no apareados están presentes en el proceso de reducción, los siguientes pasos pueden tener lugar: a) los radicales libres (SO_2^-) se aproximan a la superficie de la arcilla y transfieren electrones al Fe^{3+} estructural, reduciéndolo a Fe^{2+} ; b) debido a esta reducción inicial, la estructura cristalina del mineral arcilla está energéticamente desestabilizada por un exceso de carga negativa, causando una parcial dehidroxilación y /u otro reordenamiento cristalino, lo cual energéticamente activa defectos puntuales tal como sitios tetraedrales de Al dentro del cristal; y c) el exceso de electrones en los defectos puntuales podrían pasar al Fe^{3+} estructural, reduciéndolo. El proceso continúa hasta que todo el Fe^{3+} estructural es reducido.

En cuanto a los efectos de la reducción sobre las fuerzas interlaminares, los estudios de Khaled y Stucki [21] indican que la reducción de Fe incrementa las fuerzas de atracción entre las laminas de los minerales de arcillas, pero la naturaleza exacta de estos incrementos en las fuerzas es aún desconocida.

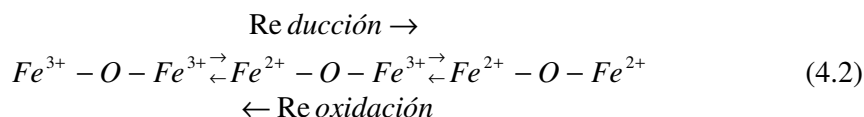
4.6 TRANSFERENCIA DE ELECTRONES DE INTERVALENCIA

En cualquier compuesto de valencia mixta del tipo $\text{A}^{3+}\text{B}^{2+}$, existe el potencial para transferir un electrón del sitio B al sitio A, creando $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}$. Ejemplos mineralógicos de compuestos de valencia mixta incluyen a la magnetita, ilvanita, y livianita. Tal transferencia de un electrón de intervalencia puede ser usada para enfatizar el entendimiento de las propiedades de los minerales de valencia mixta, producto de ocurrencia natural o química.

Si un átomo de Fe se reduce, el estado de energía más bajo para el ordenamiento magnético es el cual en que los electrones no intercambiables están alineados paralelamente, llevando a un intercambio ferromagnético. La inclusión de un electrón extra debido a la reducción causa un reordenamiento en las posiciones relativas de los niveles de energía para $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$. Este intercambio ferromagnético observado en las muestras reducidas sugiere que el mecanismo de doble intercambio (Zener) [22] puede ocurrir si el intercambio $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ toma lugar. Este intercambio implica la transferencia de un electrón, sin cambiar espín, del Fe^{2+} al ion de O^{2-} y la transferencia simultánea de un electrón con el mismo espín del O^{2-} a Fe^{3+} , quedando éste como Fe^{2+} (figura 4.7). Este doble intercambio puede ocurrir sólo si los electrones no intercambiables en los átomos de Fe están alineados paralelamente, de otro modo el intercambio violaría el principio de exclusión de Pauli (es decir cualquier par de electrones en un orbital deben estar alineados antiparalelamente). El mecanismo de

Zener de doble intercambio favorece el alineamiento paralelo de espines de cationes adyacentes, conllevando a un intercambio ferromagnético.

La introducción del Fe^{2+} por reducción química produce una componente ferromagnética debido a $Fe^{2+} - O - Fe^{3+}$. La correspondiente combinación progresiva de $Fe - O - Fe$ es ilustrada en la ecuación:



La reacción de reducción ilustrada en la ecuación 4.2 probablemente no ocurre en el orden secuencial en el cual cada paso es completado antes que se inicie el siguiente. El estado intermedio, con especies de valencia mixta, puede tener vida corta o puede no estar presente en algunas regiones del cristal. Tal progresión no secuencial de la reacción podría ocurrir, por ejemplo, si una distribución uniforme de parejas de $Fe - O - Fe$ fuese dependiente, al menos en parte, de una distribución de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la estructura mediante la movilidad del electrón o saltos desde un Fe al siguiente. Si tal proceso ocurre y fuese más lento que la transferencia inicial del electrón en el cristal, incrementa la proporción de transferencia inicial del electrón, por ejemplo, por incremento de la concentración del agente reductor se podría forzar la reacción más allá del paso intermedio.

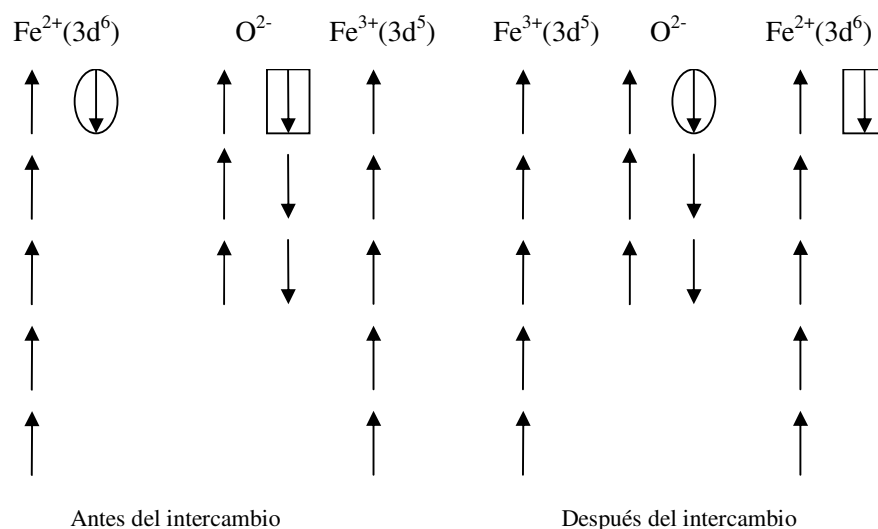


Figura 4.7 Mecanismo propuesto para dar cuenta del acoplamiento ferromagnético para un sistema de valencia mixta (Zener) [22]. Los electrones intercambiables están encerrados en círculos y rectángulos.

Las transiciones de transferencia de electrones de intervalencia en minerales son observadas como bandas de transferencia de carga en el espectro óptico de minerales conteniendo Fe^{2+} y Fe^{3+} en su estructura cristalina.

Estas transiciones ocurren vía acoplamiento vibrónico de dos estados en un sistema de valencia mixta [23]. El acoplamiento vibrónico puede ser entendido como el solapamiento de los pozos de energía potencial vibracional de dos estados simétricos, es decir ($\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$) y ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$).

En recientes reportes el tratamiento con solución de citrato bicarbonato (C-B) remueve cantidades significativas de Al y en menor cantidad de Fe y Si de la estructura arcillosa. Ello sugiere, por lo tanto, que algunas propiedades de la muestra reducida con ditionito en C-B podrían ser productos de disolución más que consecuencia de Fe reducido.

Pollak y Bruyneel han sugerido que las rápidas fluctuaciones electrónicas $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ análoga a la magnetita puede ocurrir entre iones de hierro con valencia diferente sobre sitios equivalentes en silicatos y tales efectos podrían grandemente complicar el ajuste del espectro, pero en cualquier caso ello no podría ocurrir en minerales que contienen menos del 15% de hierro, porque los pares tendrían escasa probabilidad.

Minerales de Fe^{3+} trioctaedrales: una capa trioctaedral de cationes implica un alto grado de sustitución de Si por iones trivalentes en la capa tetraedral. La aproximación cercana a esto con Fe^{3+} es el silicato 1:1 crosntedite, el cual tiene la fórmula ideal $(\text{SiFe}^{3+})(\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_5\text{OH}_4$. El salto electrónico ocurre entre los cationes octaedrales a

temperatura ambiente y encima de ésta, pero a baja temperatura los electrones se pueden cristalizar dentro de los sitios de una red “panal de abeja” (honeycomb), dejando el Fe^{3+} en el centro de cada celda. El ordenamiento de carga toma lugar alrededor de 70 K mientras el ordenamiento magnético ocurre por debajo de 12 K; el superintercambio entre Fe^{3+} tetraedral y octaedral será la interacción de intercambio dominante, conllevando a un ordenamiento antiferromagnético dentro del plano.

Minerales dioctaedrales: tienen cationes Fe^{3+} en 2/3 de los sitios octaedrales disponibles. Por un lado, ellos pueden estar ordenados sobre una red “panal de abeja” (solo sitios cis); por otro lado, ellos pueden poblar todos los sitios de una red triangular aleatoriamente, dejando 1/3 de vacancias cis y trans. Las propiedades magnéticas de este arreglo de cationes son bastante diferentes. El efecto de una cantidad relativamente pequeña de Fe^{2+} es anular el superintercambio de $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ con la interacción de doble intercambio ferromagnético.

Interacción de intercambio [24,25]: la principal interacción magnética entre cationes de Fe en sitios adyacentes no es debido al acoplamiento con cada uno de los campos de otros dipolos, sino a la interacción de intercambio de origen electrostático. La interacción entre dos espines tiende a alinearlos paralelamente o antiparalelamente.

En minerales de óxidos los cationes de Fe^{3+} están usualmente rodeados por iones de O^{2-} ó OH^- existiendo un pequeño solapamiento directo de las funciones de onda 3d de los cationes de Fe sobre cationes de sitios vecinos. Un mecanismo que procede vía la intervención del ligando oxígeno es un mecanismo de intercambio indirecto. Este tipo de interacción se denomina interacción de superintercambio.

La interacción de superintercambio de cationes de Fe^{2+} del mismo modo que los cationes de Fe^{3+} , depende de la fuerza y el ángulo de ligadura. Las interacciones son fuertes y antiferromagnéticas cuando el ángulo de ligadura está en el rango de 120° y 180° , pero cuando el ángulo de ligadura es cercano a 90° , como en el octaedro compartiendo lados adyacentes en las capas de filosilicatos octaedrales, entonces el intercambio tiende hacerse débil y ferromagnético. En cualquier caso la susceptibilidad permanece anisotrópica, pero existen contribuciones de intercambio y anisotropía.

Aunque los óxidos de hierro de Fe^{3+} son los más abundantes en suelos, muchos minerales alúmino silicatos contienen Fe en ambos estados de valencia, y son denominado minerales de valencia mixta. La susceptibilidad de estos minerales de

valencia mixta es la suma de la parte isotrópica debido al Fe^{3+} y la parte anisotrópica debido al Fe^{2+} .

Una característica importante de los minerales que contienen Fe^{2+} y Fe^{3+} sobre sitios de red equivalentes es la posibilidad de transferencia electrónica espontánea $\text{Fe}^{2+}(1) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(2)$, por saltos activados térmicamente o por tunelamiento. Estos procesos son mucho más difíciles si los sitios no son cristalinamente equivalentes.

La transferencia directa de un electrón desde Fe^{2+} a Fe^{3+} sobre sitios adyacentes provee otro mecanismo de intercambio ferromagnético (doble intercambio) debido a que no existen orbitales desocupados en Fe^{3+} para recibir un electrón extra a menos que los espines de los dos cationes fuesen paralelos. Esto provee un mecanismo de conducción que requiere menos energía de activación que los electrones $3d$ excitados dentro de la banda de conducción $2p$ (O). Los silicatos más conductores son aquellos que contienen tanto Fe^{2+} como Fe^{3+} [26]. Entre los óxidos de hierro, la magnetita es el ejemplo clásico de salto electrónico [27]. Entre los minerales arcillosos el mejor ejemplo es la cronstedtite [28]. Sin embargo, un mineral no necesita ser un semiconductor para que el mecanismo de doble intercambio sea posible.

4.7 ORDENAMIENTO MAGNÉTICO

El ordenamiento magnético es el alineamiento direccional de momentos magnéticos atómicos debido a la interacción entre centros atómicos. En materiales ordenados magnéticamente, el ordenamiento espontáneo ocurre sólo si la muestra está por debajo de alguna temperatura crítica (la cual varía ampliamente entre minerales) tal que la interacción magnética venza las fluctuaciones térmicas. En filosilicatos, el ordenamiento magnético es debido a la presencia de cationes paramagnéticos en la estructura cristalina, principalmente Fe^{3+} y Fe^{2+} de alto espín los cuales tienen momento magnético atómico debido a cinco y cuatro electrones no apareados respectivamente. En minerales ricos en hierro como la nontronita, el tipo de acoplamiento de intercambio entre cationes magnéticos en sitios adyacentes determina si los momentos de cationes vecinos están alineados paralela o antiparalelamente. En óxidos y minerales de arcillas, las interacciones de intercambio $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ son usualmente ferromagnéticas con momentos atómicos alineados paralelamente, y las interacciones de intercambio $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ son generalmente antiferromagnéticas, con momentos magnéticos alineados antiparalelamente [29,30]. Para pares de valencia mixta $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$, el

acoplamiento magnético es ferromagnético y podría ser debido a los procesos de transferencia de doble intercambio.

CAPÍTULO V

DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

5.1 INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de los rayos X fue por Röntgen en 1895 y de la difracción de rayos X por Von Laue y su grupo de investigación en 1912. Estos dos descubrimientos condujeron a métodos primarios usados hoy en día para la identificación y análisis de minerales de arcilla y minerales cristalinos.

La difracción de rayos X (DRX) nos proporciona la imagen más adecuada que podemos tener de las estructuras cristalinas. Los métodos de difracción de rayos X han constituido y constituyen la herramienta más poderosa que se dispone para el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina, dotando de una extensa base de resultados estructurales a la química, a la mineralogía y a la biología, donde el impacto que han originado ha sido absolutamente revolucionarios. Una vez que se comprende el orden interno del medio cristalino se está en disposición de estudiar la determinación de la geometría de la celda unidad, para obtener las dimensiones de la celda unidad, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos espaciales.

El estudio de la dependencia de las intensidades de los haces de rayos refractados de las posiciones de los átomos dentro de una celda unidad, y el estudio de los métodos para obtener las posiciones atómicas a partir de valores experimentales de las intensidades constituye un campo profundo de estudio de la química y la física.

5.2 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino es una técnica destructiva que permite tanto la identificación de las distintas fases cristalinas existentes en una muestra como la caracterización estructural de sólidos. Debido a que las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, éstos actuarán como redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones determinadas y con intensidades características en función de su estructura cristalina.

Los cristales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidad característica. Cuando el haz de rayos X choca contra tal distribución tridimensional hace que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con la frecuencia de

la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actúan como fuente de nuevos frentes de onda que emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión con interferencia constructiva que recibe el nombre de difracción.

Considerando que los átomos tienen diámetros del orden de Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), las celdas unitarias tienen dimensiones de muchos \AA . Esto implica que cristales con tamaño de micrones o mayores consisten de billones de celdas unitarias, las cuales se repiten periódicamente tridimensionalmente y poseen orden de largo alcance. Este tipo de orden distingue materiales cristalinos de materiales amorfos, por ejemplo vidrio, obsidiana, los cuales sólo tiene orden de corto alcance. Debido a que la calidad de los efectos de difracción en DRX depende fuertemente de la estricta periodicidad de los átomos, algún tipo de desviación del orden ideal se mostrará en los patrones de difracción de rayos X. Algunas desviaciones del orden ideal son debidas a la sustitución de átomos por otros, ligeras desviaciones geométricas de átomos de sus posiciones ideales debido a fuerzas internas, dislocaciones o defectos de apilamiento.

5.3 ECUACIÓN DE BRAGG

W. L. Bragg, trabajando sobre difracción de rayos X en Inglaterra, observó que aunque los rayos X eran verdaderamente difractados por los cristales, actuaban de tal manera como si se reflejaran de los planos cristalinos. Sin embargo, de manera distinta a la luz ordinaria, los rayos X no son reflejados de manera continua por un plano cristalino dado. Usando una longitud de onda λ , Bragg demostró, ver figura 5.1, que se produce una reflexión de una familia dada de planos paralelos sólo en ciertas condiciones. Estas condiciones deben de satisfacer la ecuación

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

donde n es un número entero ($1, 2, \dots, n$), λ la longitud de onda, d la distancia entre los planos paralelos sucesivos y θ el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado. Esta ecuación, conocida como la ley de Bragg, expresa de manera mucho más simple las condiciones simultáneas de las tres ecuaciones de Laue.

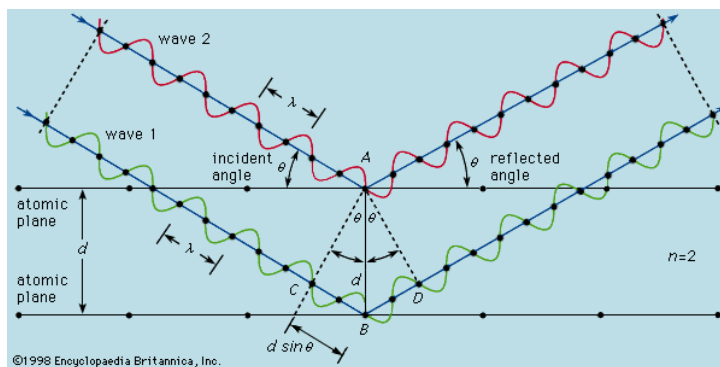


Figura 5.1 Esquema geométrico de la ley de Bragg: la interferencia constructiva ocurre cuando el retraso entre las ondas dispersadas desde los planos de la red adyacente es un múltiplo entero de la longitud de onda λ

5.4 PATRÓN DE DIFRACCIÓN

5.4.1 FACTOR DE FORMA ATÓMICO

Las ondas electromagnéticas con longitudes de onda del orden de 10^{-10} m se denominan rayos X. El campo electromagnético de tales ondas interactúa con la carga de los electrones de un átomo, los cuales emiten ondas esféricas con las mismas longitudes de onda de la radiación incidente. La amplitud de esta onda saliente es proporcional al número de electrones en el átomo y, por lo tanto, al número atómico. Los elementos ligeros con pocos electrones, por ejemplo, el oxígeno o carbón, son pobres dispersores de rayos X, mientras que elementos pesados como el plomo son buenos dispersores. La amplitud de la onda dispersada es descrita por el factor de forma atómico f . Debido a la interferencia dentro de átomos individuales, especialmente en los más grandes, la amplitud de las ondas salientes y el factor de forma atómica varían con el ángulo de dispersión 2θ .

5.4.2 LA FUNCIÓN DE INTERFERENCIA

Se podría decir que pequeñas desviaciones del ángulo ideal de Bragg θ deberían producir intensidades significativas, solo si la fase retardada no está lejos de λ y, por lo tanto, la interferencia constructiva aún ocurrirá en algún grado, aunque no en su máxima intensidad (este es el caso en cristales suficientemente pequeños). En cristales grandes, cuando a un ángulo 2θ la fase retardada no es exactamente λ , una posición en alguna parte dentro del cristal puede encontrar que alcance alguna fase retardada de $\lambda/2$ y producir interferencia destructiva. Por lo tanto, en cristales grandes aún la menor

desviación del ángulo ideal de Bragg conlleva a una cancelación por interferencia y por consiguiente a picos angostos como resultado. Para cristales pequeños, sin embargo, los picos son anchos. La influencia del tamaño del cristal es modelado por la función de

$$\text{interferencia } S = \frac{(\sin \pi h N)^2}{N(\sin \pi h)^2}.$$

Donde N es el número de celdas unitarias en el cristal y h el índice de reflexión. La función de interferencia se calcula de manera individual para las direcciones, x , y , z , respectivamente, para dar la función de interferencia Y para el cristal.

5.4.3 EL FACTOR DE ESTRUCTURA

Para entender por qué diferentes tipos de estructuras, es decir, diferentes fases mineralógicas muestran un único conjunto de picos de difracción y por qué estos picos tienen intensidades relativas características, dos parámetros necesitan ser considerados cuando las ondas interactúan con los átomos de una celda unitaria: sus amplitudes de dispersión y sus fases relativas. Este proceso de interferencia de ondas dispersadas por átomos en diferentes posiciones dentro de una celda unitaria y con diferentes amplitudes se reduce para simplemente adicionarse a todos estos números complejos para dar el factor de estructura F

$$F(hkl) = \sum_n^N f_n \exp(-i\Phi_n) = \sum_n^N f_n (\cos \Phi_n + i \sin \Phi_n) \quad (5.2)$$

La sumatoria es sobre todos los N átomos de la celda unitaria y los f_n son los factores atómicos individuales de estos N átomos. Φ_n viene dado por:

$$\Phi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Donde x_n, y_n, z_n son las coordenadas fraccionales de los N átomos dentro de la celda unitaria h, k y l son los índices de Miller de los respectivos planos de la red que dan lugar a las reflexiones.

5.4.4 FACTOR DE POLARIZACIÓN

Aunque los electrones dispersan los rayos X en todas direcciones la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión; la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente. La energía del

haz dispersado es proporcional al factor de polarización $(1 + \cos^2 2\theta)/2$, donde θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de reflexión.

5.4.5 FACTOR DE LORENTZ

Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen la intensidad del haz difractado. En primer lugar la intensidad difractada es máxima en el ángulo de Bragg exacto pero todavía es apreciable a ángulos ligeramente desviados del ángulo de Bragg.

El segundo factor geométrico surge debido a que la intensidad integrada de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados para ese ángulo. Ese número no es constante aunque la orientación de los cristales sea aleatoria.

El tercer y último factor geométrico tiene en cuenta el hecho de que para ángulos bajos o próximos a 180° se recoge una fracción de cono mucho mayor que alrededor de $2\theta = 90^\circ$ afectando por tanto a la intensidad de la reflexión con un factor de $1/\sin 2\theta$.

Los tres factores anteriores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz:

$$\text{Factor de Lorentz} = (1/\sin 2\theta)(\cos \theta)(1/\sin 2\theta) = \cos \theta / \sin^2 2\theta = 1/4 \sin^2 \theta \cos \theta$$

Éste a su vez se combina con el factor de polarización para dar el factor de polarización-Lorentz:

$$\text{Factor de polarización-Lorentz} = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta) \cos \theta$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir las intensidades de las reflexiones a ángulos medios respecto a los de ángulos próximos a 0° ó 180° .

5.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS – MÉTODO DEL POLVO

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible [31]. Para asegurar la orientación totalmente al azar de los pequeños cristallitos con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar alrededor del haz de rayos X durante la exposición. Cuando el haz monocromático de rayos X incide sobre la muestra, se produce simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su característico espaciado d , existen muchas partículas cuya orientación es tal que hacen el ángulo apropiado θ con el rayo incidente de tal manera que satisfagan la ley de Bragg.

Una vez que se ha determinado el ángulo θ de una reflexión dada, se puede calcular el espaciado correspondiente a la familia de planos que ha dado lugar a esta reflexión empleando la ecuación de Bragg (ecuación 5.1). Puesto que en general es imposible decir el orden de una reflexión dada inicialmente, n toma el valor de 1 y d se determina en cada caso como si la línea fuera una reflexión de primer orden.

El método de polvo encuentra su aplicación principal en mineralogía como una técnica de identificación. Se puede usar en este caso sin conocimiento de la estructura o simetría del cristal. Cada sustancia cristalina da lugar a su propio difractograma de polvo, que al depender de la estructura interna, es característico de la sustancia dada. Se dice a menudo, que el diagrama de polvo constituye la “huella dactilar” del mineral, por qué difiere del diagrama de cualquier otro mineral. De esta manera, si se sospecha que un mineral desconocido es el mismo que otro conocido, se obtiene un difractograma de cada sustancia. Si los difractogramas se corresponden línea a línea, los dos minerales son idénticos. Muchas organizaciones mantienen ficheros de difractogramas estándar de minerales conocidos y por comparación se identifican los minerales si se tiene alguna indicación de su probable naturaleza.

Sin embargo, con frecuencia inicialmente se desconoce por completo la identidad del mineral y una comparación sistemática con los miles de difractogramas del fichero sería muy larga. Cuando esto sucede, el investigador se dirige a las fichas de datos de difracción de rayos X preparadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); en estas fichas se registran los espaciados interplanarios de miles de sustancias cristalinas. Para poder usar estas fichas, el investigador debe calcular los espaciados interplanarios de las líneas más intensas en el diagrama de polvo de su sustancia problema y estimar la intensidad relativa de las líneas en la escala en el que la más fuerte se considera 100. Se busca entonces una serie idéntica en las fichas JCPDS, que han sido previamente clasificadas en orden decreciente de las líneas más intensas. Puesto que muchas sustancias tienen líneas intensas con la misma d y muchos factores pueden alterar la intensidad relativa de las líneas en el difractograma de polvo, todas estas sustancias llevan referencias, la segunda y tercera líneas más intensas. Cuando la posible fase ha sido seleccionada del fichero, la comparación con líneas débiles, que también se hallan en las fichas JCPDS permite identificar rápidamente la sustancia en la mayor parte de los casos. De esta forma una sustancia desconocida puede ser identificada rápidamente por medio de un análisis aplicado a un pequeño volumen de la muestra.

CAPÍTULO VI

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

6.1 INTRODUCCIÓN

Por los considerables éxitos que la espectroscopia resonante había disfrutado en óptica y en física atómica, se hicieron un número de intentos tan pronto después del descubrimiento de la radiación gamma para extender las técnicas de espectroscopia fluorescente a transiciones nucleares. El estudio de las aplicaciones de la absorción resonante nuclear o fluorescencia nuclear conocido como espectroscopia Mössbauer, se ha convertido en uno de los más importantes métodos en la física del estado sólido y la química. Los procesos de resonancia nuclear habían sido investigados sin éxito hasta antes que R.L. Mössbauer hiciera el descubrimiento en 1957 del efecto que lleva su nombre. El no sólo produjo una explicación teórica sino también ideó un elegante mecanismo para la técnica de espectroscopia Mössbauer. El efecto Mössbauer es de fundamental importancia ya que permite mediciones de las interacciones hiperfinas entre el núcleo y su entorno electrónico.

Así, después de una década del descubrimiento del efecto Mössbauer y aplicaciones de la resonancia gamma nuclear, el potencial de la espectroscopia Mössbauer en estudios mineralógicos fue reconocido. Esta es una técnica de alta resolución en energía que se basa en el efecto Mössbauer (emisión y absorción resonante de rayos γ sin pérdida de energía por retroceso). Como otras técnicas espectroscópicas emplea una fuente de fotones, en este caso emitido por núcleos radiactivos, un absorbedor y un detector. En la espectroscopia Mössbauer de transmisión, la energía del rayo γ es modulada impartándole una velocidad Doppler a la fuente, y los rayos γ de energías discretas pueden ser resonantemente absorbidos por un núcleo absorbedor. El número de fotones transmitidos es graficado versus la energía del fotón, y uno o más picos son observados en donde ocurren resonancias.

6.2 ABSORCIÓN RESONANTE Y FLUORESCENCIA

Desde un simple punto de vista, un átomo en un estado electrónico excitado, puede decaer a su estado fundamental por la emisión de un fotón llevándose el exceso de energía. Así este fotón puede ser reabsorbido por un segundo átomo del mismo tipo por excitación electrónica, la subsecuente desexcitación reemite un fotón, no necesariamente de la misma energía ni en la dirección inicial, así que la dispersión o fluorescencia ocurre.

Sea (E_e) la energía del estado excitado de un núcleo, el cual sufre una transición al estado fundamental de energía (E_f) emitiendo un cuanto gamma de energía $E_0 = (E_e) - (E_f)$. La energía del cuanto puede ser absorbida totalmente por un núcleo del mismo tipo (mismo número de protones y neutrones) en su estado fundamental, dando lugar a un estado excitado de energía (E_e) . Este fenómeno es conocido como absorción resonante nuclear del rayo γ , el cual se esquematiza en la figura 6.1.

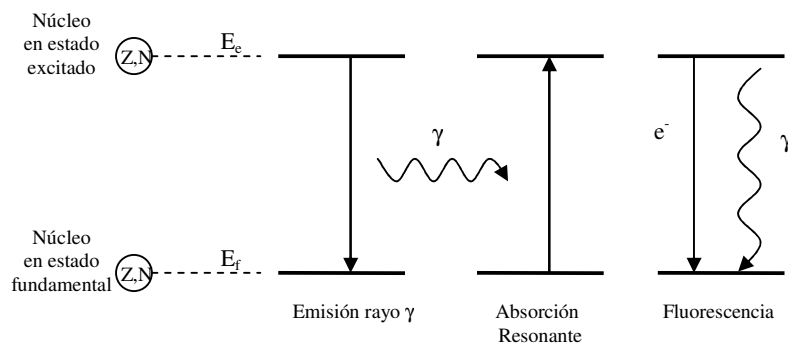


Figura 6.1. Representación esquemática de la absorción resonante nuclear de un rayo γ y fluorescencia nuclear.

6.2.1 ANCHO DE LINEA NATURAL

Un estado excitado (nuclear o electrónico) de energía tiene la propiedad de emitir de manera espontánea la energía de excitación y, por lo tanto, tiene un cierto ancho de línea (Γ) . El ancho de línea espectral de la radiación emitida resonantemente por una fuente está relacionada con la vida media (τ) del estado excitado, según el principio de incertidumbre, $\Gamma\tau = \hbar$, ver figura 6.2.

Así $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6,58 \times 10^{-16}}{\tau} \text{ eV/s}$. En transiciones ópticas donde $\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$, $\Gamma \sim 7 \times 10^{-6} \text{ eV}$. En caso de la excitación nuclear, τ puede ser tan grande como muchos segundos, y el ancho de línea es $\Gamma < 10^{-16} \text{ eV}$. La figura 6.2 muestra la intensidad $I(E)$ como función de la energía de transición.

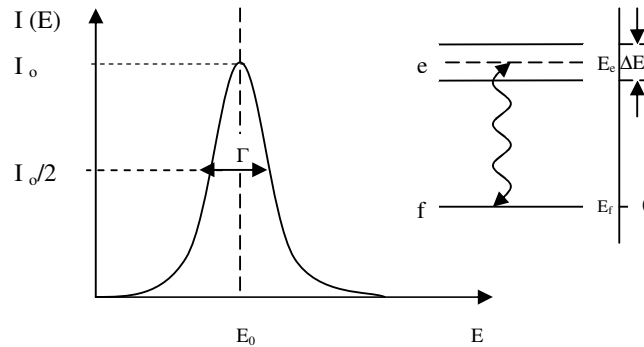


Figura 6.2. Intensidad $I(E)$ como una función de la energía de transición E . $\Delta E = \Gamma$ es el ancho de energía del estado excitado de energía E_e .

6.3 PÉRDIDA DE ENERGÍA POR RETROCESO, ENSANCHAMIENTO DE LA LÍNEA DE TRANSICIÓN

Cuando un núcleo en reposo decae de un estado excitado (E_e) al estado fundamental (E_f) emite un fotón. Por conservación del momento lineal se requiere que el átomo emisor retroceda con un momento lineal (p_M) de igual magnitud y opuesto al momento del fotón emitido (p_γ), ver figura 6.3. La energía cinética de retroceso es E_R , así que para un átomo de masa M y velocidad v , su energía de retroceso es: $E_R = \frac{1}{2} M v^2$

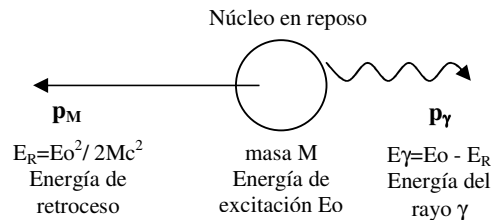


Figura 6.3. Momento p_M y energía de retroceso E_R impartido a un núcleo aislado que emite un rayo γ .

Por conservación de momentum se requiere que $p_M = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c}$, donde E_γ es la energía del cuanto gamma emitido.

Debido a que en el núcleo está concentrada casi toda la masa del átomo y que $E_\gamma \ll Mc^2$, podemos escribir en una aproximación no relativista

$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{p_M^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$, y $E_0 = (E_e) - (E_f)$. Como la energía de retroceso E_R es muy pequeña comparada al quantum de energía gamma E_γ es razonable asumir que $E_\gamma \approx E_0$ en la expresión para E_R .

Calculemos la energía de retroceso para un núcleo de $A=1$ en un átomo aislado, consideremos la emisión de un rayo γ de 1 keV, la energía de retroceso es:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5,37 * 10^{-4} \text{ eV} \quad (6.1.a)$$

Generalizando:

$$E_R(\text{eV}) = \frac{5,37 * 10^{-4} E_0^2(\text{keV})}{A}, \text{ donde } A \text{ es el número másico del núcleo.} \quad (6.1.b)$$

Ahora, consideremos la energía de la transición Mössbauer entre el primer estado excitado y el estado fundamental del ^{57}Fe ($E_0 = E_e - E_f = 14,4 \text{ keV}$), usando la ecuación 6.1.a, la energía de retroceso será $1,95 * 10^{-3} \text{ eV}$. Observamos que E_R es alrededor de seis ordenes de magnitud más grande que el ancho de línea natural de la línea de transición espectral ($\Gamma = 4,55 * 10^{-9} \text{ eV}$ para $\tau = 1,43 * 10^{-7} \text{ s}$). Por lo tanto, el efecto de retroceso causa un desplazamiento de la línea de emisión a $E_\gamma = E_0 - E_R$.

Mientras que en el proceso de absorción, el rayo γ para ser absorbido por un núcleo en reposo requiere una energía total de $E_\gamma = E_0 + E_R$. A diferencia de las transiciones ópticas donde E_R es mucho menor (10^{-12} eV) que el ancho de línea natural, así la resonancia es fácilmente observada. Por otro lado, en el caso de las transiciones nucleares, las grandes energías de la transición implican una gran energía de retroceso,

así la razón de $\frac{E_R}{\Gamma}$ es muy grande. En la figura 6.4 se muestra esquemáticamente que

las líneas de transición de emisión y absorción están separadas por una distancia de $2E_R$, la cual es alrededor de 10^6 veces más grande que el ancho de línea natural Γ , reduciendo el solapamiento entre la línea de emisión y la línea de absorción requerida para la absorción resonante nuclear. Es por esta razón que los espectros de resonancia nuclear son difíciles de observar.

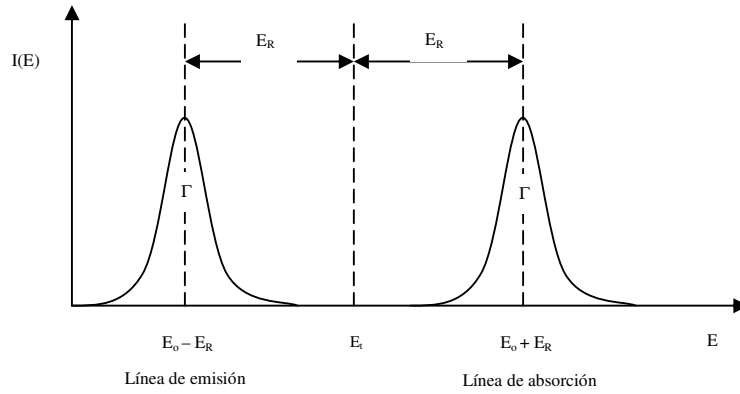


Figura 6.4. Ausencia de solapamiento entre las líneas de emisión y absorción en transiciones nucleares de átomos libres. Las líneas de transición de emisión y absorción están separadas por $2E_R \approx 10^6 \Gamma$.

En intentos posteriores para observar la resonancia gamma nuclear, numerosos métodos experimentales fueron diseñados para proveer la energía $2E_R$ requerida para que el emisor y el absorbedor estén en resonancia. Consideremos el hecho en que la emisión del rayo γ tiene lugar mientras el núcleo se está moviendo a una velocidad v en la dirección de propagación del fotón emitido, impartiendo al fotón de energía E_γ una

energía Doppler E_d , donde $E_d = \frac{vE_\gamma}{c}$,

Planteemos el problema para el caso unidimensional sin perder la generalidad del caso:

Consideremos un núcleo aislado de masa M_2 en estado excitado (E_e) que tiene una

velocidad v_x en un instante antes de la emisión; entonces su energía es $E_e + \frac{1}{2}M_2v_x^2$,

cuando un rayo γ es emitido en la dirección del eje x , el núcleo es de-excitado al estado fundamental (E_f), y el sistema tendrá una nueva velocidad ($v_x + v$) debido al retroceso (v puede ser positiva o negativa).

Por el principio de conservación del momento lineal tenemos:

$$M_2v_x = \frac{hf}{c} + M_1(v_x + v) \quad (6.2)$$

La masa del núcleo en el estado fundamental es:

$$M_1 = M_2 - \frac{E_0}{c^2} \quad (6.3)$$

De la ecuación 6.2 tenemos:

$$\begin{aligned}
M_1 v &= -\frac{hf}{c} + (M_2 - M_1)v_x \\
M_1 v &= -\frac{hf}{c} + \left(\frac{E_0}{c^2}\right)v_x = -\frac{hf}{c} + \left(\approx \frac{hf}{c}\right)\frac{v_x}{c} = -\frac{hf}{c} + \left(\approx \frac{hf}{c}\right)(10^{-6}) \cong -\frac{hf}{c} \\
M_1 v &\cong -\frac{E_0}{c}
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Por el principio de conservación de energía tenemos:

$$\begin{aligned}
M_2 c^2 + \frac{1}{2} M_2 v_x^2 &= hf + M_1 c^2 + \frac{1}{2} M_1 (v_x + v)^2 \\
\left(M_2 + \frac{E_0}{c^2}\right)c^2 + \frac{1}{2} \left(M_1 + \frac{E_0}{c^2}\right)v_x^2 &= hf + M_1 c^2 + \frac{1}{2} M_1 (v_x^2 + 2v_x v + v^2) \\
E_0 \left(1 + \frac{v_x^2}{2c^2}\right) &= hf + M_1 v_x v + \frac{1}{2} M_1 v^2 \\
E_0 \left(1 + \frac{v_x^2}{2c^2}\right) &= hf + M_1 v_x v + \frac{1}{2} M_1 v^2 \\
E_0 &= hf + E_D + E_R \\
hf &= E_0 - E_D - E_R \\
\text{usando la ecuación 6.4} \\
hf &= E_0 - v_x \left(\frac{-E_0}{c}\right) - E_R \\
hf &= E_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right) - E_R
\end{aligned}$$

$$\text{La energía del fotón emitido es: } E_\gamma = hf = E_0 - \frac{1}{2} M_1 v^2 - M_1 v_x v \tag{6.5}$$

$$E_\gamma = hf = E_0 - E_R - E_D \tag{6.6}$$

De la ecuación 6.6 podemos interpretar que la energía de E_γ es ligeramente menor que la energía de transición E_0 debido a la energía de retroceso E_R y al término E_D denotado como energía Doppler. Este último término produce un ensanchamiento térmico de la línea de emisión. Este ensanchamiento de la línea puede ser evaluado en términos de un ensanchamiento Doppler medio que depende de la temperatura T para un gas en equilibrio termodinámico.

Recordemos que en un movimiento aleatorio de átomos libres, la energía cinética media asociada a la componente x está dada por $\frac{1}{2} M_1 \overline{v_x^2} \approx \frac{1}{2} k_B T$, donde $\overline{v_x^2}$ es la velocidad cuadrática media en x de los átomos, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. De las ecuaciones 6.5 y 6.6 obtenemos:

$$\overline{E_D} = \left(2E_K M_1 v_x^2\right)^{1/2} = 2\left(E_K E_R\right)^{1/2} = E_\gamma \left(\frac{2E_K}{M_1 c^2}\right)^{1/2}, \quad (6.7)$$

donde $E_K = \frac{1}{2} M_1 v_x^2 = \frac{1}{2} k_B T$, es la energía cinética media del movimiento de los

núcleos, (para el caso del ^{57}Fe $\overline{E_D} \approx 10^{-2}$ eV a 300 K).

Como resultado de lo descrito anteriormente tenemos que la distribución de la energía del rayo γ emitido es desplazada de la energía de transición E_o por $-E_R$ y ensanchada por E_D dentro de una distribución gaussiana de ancho $2\overline{E_D}$. La distribución para el caso de la absorción del rayo γ tiene la misma forma pero esta desplazada por $+E_R$. Esto se ilustra en la figura 6.5.

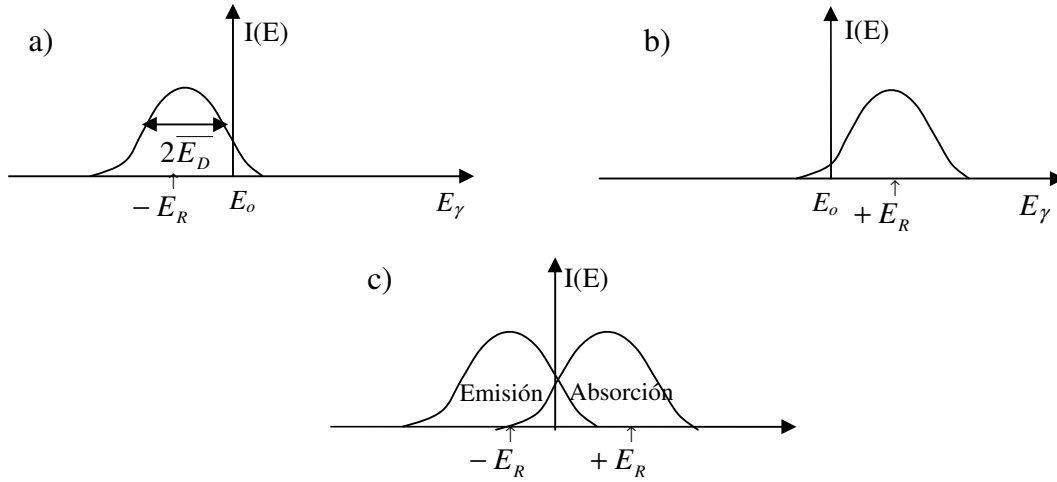


Figura 6.5. Distribución estadística en energía de los rayos γ , a) emisión, b) absorción, c) solapamiento de a) y b)

La absorción resonante nuclear, la cual prácticamente no puede ser observada, sólo tendría una significativa probabilidad si las distribuciones de la energía en emisión y absorción se solaparan fuertemente. Es posible compensar parcialmente la E_R moviendo la fuente emisora hacia el absorbente a velocidades muy grandes ($\approx 2 \cdot 10^4$ cm/s) o incrementar el ensanchamiento Doppler mediante el incremento de la temperatura.

6.4 EL EFECTO MÖSSBAUER

El efecto Mössbauer provee un medio para eliminar los efectos destructivos de la condición de resonancia del retroceso y de la energía térmica. La clave del problema descansa en el comportamiento del retroceso nuclear cuando el núcleo no está aislado, sino conectado a una red cristalina. Para núcleos que están dentro de un sólido es necesario tomar en cuenta la interacción entre los átomos de la red. En consecuencia, la energía de retroceso de cada núcleo después de un proceso de emisión o absorción resonante puede ser transferida a los átomos dentro de la red. Esta energía es disipada alterando el estado de vibración de la red, es decir, por la propagación de fonones a través del cristal. Mössbauer descubrió que existe una probabilidad finita de que la emisión o absorción gamma resonante ocurra sin perturbar el estado de vibración de los átomos dentro del sólido.

Consideremos un núcleo en reposo excitado rígidamente sostenido en un sólido. En la emisión gamma el átomo emisor no puede ser expulsado de su posición cristalina, dado que la energía E_R es mucho menor que la energía de enlace químico. La masa que ahora retrocede es la masa del cristal como un todo el cual tiene aproximadamente 10^{17} átomos. Utilizando la ecuación 6.1.b para un rayo γ de 14,4 keV y $A=57$, obtenemos que E_R es $\sim 2 \cdot 10^{-20}$ eV. Entonces observamos que E_R es mucho menor que el ancho de línea natural Γ ($10^{-10} - 10^{-6}$ eV), en el caso de $\overline{E_D}$, el átomo en esta aproximación no puede sufrir movimiento térmico aleatorio, por encontrarse rígidamente sostenido, y E_D se considera despreciable en comparación al ancho de línea natural Γ . En la práctica el átomo emisor no está rígidamente ligado y participa en el movimiento vibracional de los átomos del sólido. La energía de retroceso puede entonces transferirse a la red de vibración. Pero la red es un sistema cuantizado el cual no puede ser excitado de una manera arbitraria. En un tratamiento matemático simple como el modelo del sólido de Einstein, que considera un átomo de masa m ligado a una masa M , donde M representa toda la masa de la red cristalina y en consecuencia es mucho mayor que m , la red es caracterizada por una sola frecuencia de vibración ω . De esta manera la transferencia de energía a la red sólo podrá tener lugar en múltiplos enteros de $\hbar\omega$ ($0, \pm\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \pm 3\hbar\omega, etc$). La energía de retroceso debe ser igual o mayor que la energía requerida para excitar la red a su más bajo nivel de excitación, es decir $E_R \geq \hbar\omega$. Si $E_R \leq \hbar\omega$ la red no será excitada, el átomo emisor no retrocederá y la masa de todo el cristal sufrirá el retroceso. En otras palabras existe una cierta

probabilidad f de emisión sin excitación de la red (proceso de cero fonón) que tiene lugar durante los procesos de emisión y absorción gamma; f es la *fracción libre de retroceso* y denota la fracción de transición nuclear sin retroceso.

En la figura 6.6 se muestra un arreglo típico para observar el efecto Mössbauer. Para que ocurra la absorción resonante las líneas de emisión y absorción deben traslaparse.

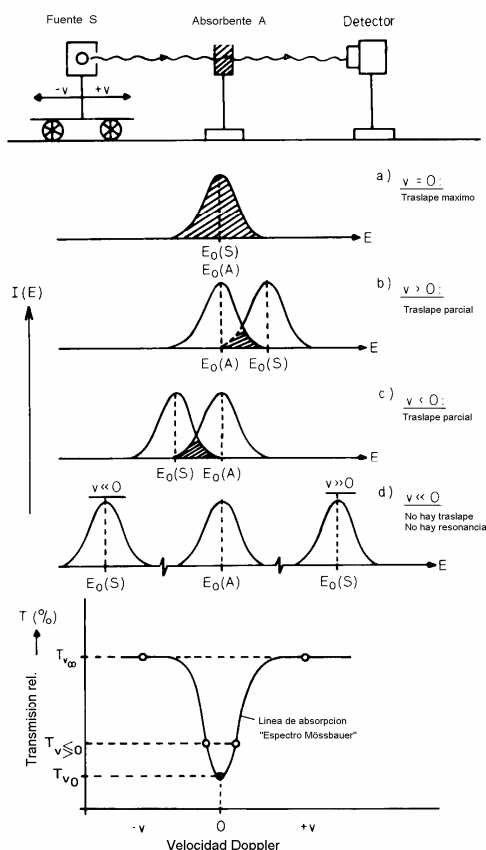


Figura 6.6. Arreglo experimental para medir la absorción resonante nuclear sin retroceso.

6.5 INTERACCIONES HIPERFINAS

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del átomo y por las cargas vecinas. El núcleo Mössbauer tiene un momento dipolar magnético y un momento cuadrupolar eléctrico que interactúan con los campos magnéticos y eléctricos de su entorno, sufriendo alteraciones en sus estados de energía y de todo el átomo al que pertenece. Las interacciones responsables de esto se llaman interacciones hiperfinas. Estas interacciones pueden ser medidas por la

espectroscopia Mössbauer debido a que los anchos de línea de los rayos γ ($10^{-6} - 10^{-9}$ eV) permiten resolver diferencias de energías de una parte en $10^{10} - 10^{14}$.

La información de estas interacciones hiperfinas es proveída por los parámetros hiperfinos, los cuales pueden ser determinados experimentalmente de las posiciones de las líneas en un espectro Mössbauer.

Usualmente las transformaciones de fase involucran pequeños cambios en el entorno atómico, y son sólo observadas a través de los parámetros hiperfinos; así una transformación de fase es identificada usando espectroscopia Mössbauer.

Las interacciones hiperfinas consideradas por la espectroscopia Mössbauer son tres:

1. La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s y la carga nuclear, descrito por el parámetro hiperfino denominado corrimiento isomérico (δ).
2. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, descrito por el parámetro hiperfino corrimiento cuadrupolar (2ϵ) o desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q).
3. La interacción magnética entre un campo magnético externo y los momentos magnéticos extranucleares con el momento magnético del nucleido Mössbauer, dando lugar al llamado campo magnético hiperfino (B_{hf}).

6.5.1 INTERACCIÓN HIPERFINA ELÉCTRICA

La interacción hiperfina eléctrica es consecuencia de la interacción de atracción entre la carga eléctrica nuclear y las cargas electrónicas, respecto a lo que ésta sería si se considerara al núcleo como una carga puntual de magnitud Ze .

La energía de interacción electrostática entre un núcleo con carga Ze y su entorno cargado es expresada como:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) dv \quad (6.8)$$

Expandido el potencial coulombiano $V(r)$ en una serie de Taylor alrededor de $r = 0$ permite obtener un desarrollo multipolar,

$$V(r) = V_o + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_o x_i + \frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_o x_i x_j + \dots \quad (6.9)$$

Reemplazando en la ecuación 6.8 obtenemos:

$$E_{el} = V_o \int \rho_n(r) dv + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_o \int \rho_n(r) x_i dv + \frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_o \int \rho_n(r) x_i x_j dv + \dots \quad (6.10)$$

El primer término de la ecuación representa la interacción electrostática del núcleo considerado puntual de carga $eZ = \int \rho_n(r)dv$ y su entorno. Se denomina interacción monopolar eléctrica. El segundo término expresa la interacción dipolar eléctrica, este término es nulo debido a que el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. Los términos más allá del tercero no son considerados debido a que la energía de interacción es demasiado pequeña para ser percibida por la espectroscopia Mössbauer. Así nuestro interés será el tercer término.

La cantidad $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_o = V_{ij}$ es un tensor de segundo orden que representa al gradiente del campo eléctrico.

Escojamos un sistemas de coordenadas de ejes principales tal que todos los elementos del tensor excepto las diagonales sean cero. Reescribiendo el tercer término tenemos:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) x_i^2 dv = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) r^2 dv \quad (6.11)$$

$$\text{con } r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

Usando la ecuación diferencial de Poisson

$\Delta V + 4\pi\rho_e = 0$, encontramos que en $\mathbf{r} = 0$ (centro de simetría del núcleo)

$$\Delta V = \left(\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right)_o = 4\pi e |\psi(o)|^2, \quad (6.12)$$

donde $\rho_e = -e|\psi(0)|^2$ es la densidad de carga de los electrones s circundantes en el núcleo ($r = 0$). (La carga electrónica dentro del volumen nuclear corresponde de manera casi exclusiva a los electrones s).

De la ecuación (6.12) en (6.11) obtenemos:

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(o)|^2 \int \rho_n(r) r^2 dv + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv \equiv E_I + E_Q \quad (6.13)$$

El primer término de la ecuación 6.13 representa la interacción monopolar eléctrica que causa un corrimiento de los niveles de energía atómica manifestándose en la forma de un corrimiento isomérico, representado por δ . El segundo término representa la interacción cuadrupolar eléctrica, que causa un rompimiento parcial de la degeneración

de los niveles de energía del núcleo, produciendo un desdoblamiento cuadrupolar denotado por E_Q .

El momento cuadrupolar del núcleo, Q_n se define por:

$$eQ_n = \int \rho_n(r) \left(z^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv$$

donde e es el módulo de la carga electrónica y se expresa en unidades de área.

6.5.2 CORRIMIENTO ISOMÉRICO

El corrimiento isomérico es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y el campo eléctrico de los electrones s circundantes. Esta interacción causa un corrimiento de los niveles de energía atómico en comparación a un núcleo puntual.

Esta interacción monopolar tiene que ver con el tamaño finito del núcleo, que da lugar a que en el interior del núcleo el potencial eléctrico, que éste produce y en el cual se mueven los electrones s , sea menos atractivo que en el caso puntual, dando lugar a un ligero aumento en la energía del átomo δE_0 , que es proporcional a la carga nuclear, al volumen nuclear y a la densidad de carga electrónica dentro del volumen nuclear. Esta interacción monopolar se da tanto cuando el núcleo ocupa el estado fundamental como cuando ocupa cualquier otro estado excitado, por lo que el aumento de energía a que da lugar depende del volumen del núcleo en cada estado nuclear.

Consideremos el primer término de la ecuación 6.13.

$$E_I = \frac{2}{3} \pi e |\psi(o)|^2 \int \rho_n(r) r^2 dv = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(o)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \quad (6.14)$$

donde $\langle r^2 \rangle$ es el radio cuadrático medio del núcleo y $\int \rho_n(r) dv$ es la carga nuclear Ze .

Colocamos $E_I \equiv \delta E$ para expresar los pequeños cambios en energía ($\approx 10^{-8}$ eV)

Debido que el volumen nuclear y $\langle r^2 \rangle$ son diferentes en cada estado de excitación, el corrimiento electrostático δE también será diferente para cada estado nuclear. Esto se muestra en la figura 6.7, donde el nivel nuclear del estado excitado y estado fundamental no tiene el mismo desplazamiento. Por lo tanto, en una transición nuclear entre el estado fundamental (f) y el estado excitado (e) el cambio de energía del rayo γ será:

$$\Delta E = E_f - E_o = \delta E_e - \delta E_f = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(o)|^2 \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad (6.15)$$

En un experimento Mössbauer, donde una apropiada velocidad Doppler se imparte a la fuente (F) o al absorbedor (A) a fin de que la línea de emisión del rayo γ coincida (óptimo solapamiento) con la línea de absorción correspondiente, nunca se observa las cantidades $(\Delta E)_A$ y $(\Delta E)_F$ separadamente, sólo se observa la diferencia entre los corrimientos dados por la ecuación 6.15 entre la fuente y el absorbedor.

Cualquier cambio (en configuración electrónica, estructura cristalina, temperatura, presión, etc.), entre la fuente y el absorbedor influenciará en la densidad de electrones s en el núcleo.

Por lo tanto la expresión general es:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_F = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[|\psi(o)|_A^2 - |\psi(o)|_F^2 \right] \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad (6.16)$$

donde δ es conocido como el corrimiento isomérico. Si consideramos que el núcleo tiene simetría esférica con radio R y densidad de carga $\rho(r) = \frac{3Ze}{4\pi R^3}$, encontramos que el valor del $\langle r^2 \rangle$ es:

$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_e} \int \rho_n(r) r^2 dv = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 dv$, donde $dv = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ e integrando obtenemos:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R r^4 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{3}{5} R^2 \quad (6.17)$$

Usando esta ultima ecuación en la ecuación (6.16) reescribimos δ :

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left[|\psi(o)|_A^2 - |\psi(o)|_F^2 \right] (R_e^2 - R_f^2) \quad (6.18)$$

Dado que R_e y R_f difieren ligeramente, tenemos:

$R_e - R_f \cong \delta R$ y $R_e + R_f \cong 2R$, entonces:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left[|\psi(o)|_A^2 - |\psi(o)|_F^2 \right] \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 \quad (6.19)$$

Cuando δR es negativo, como es el caso de ^{57}Fe , un incremento en la densidad electrónica s resulta en un corrimiento isomérico más negativo. Aunque los cambios en el corrimiento isomérico son debido a variaciones de la densidad electrónica s ,

diferencias en el corrimiento isomérico son observadas al sumar o remover electrones del tipo p o d , los cuales no interactúan directamente con la densidad de carga nuclear. Los cálculos tipo Hartree-Fock para diferentes configuraciones d^n por Watson, ver tabla 6.1, muestran que una disminución en el número de electrones d causa un incremento observable en la densidad electrónica total de electrones s en el núcleo de hierro [32]. Esto es casi debido enteramente a cambios en la densidad de los electrones $3s$ en el núcleo. Esta tendencia surge vía los electrones $3s$ los cuales son blindados de la atracción nuclear por la presencia de electrones $3d$ en particular.

Tabla 6.1 Densidad electrónica s en los núcleos de Fe para diferentes configuraciones d .

Configuración electrónica d	Densidad electrónica en los núcleos de Fe (unidades atómicas)
d^8	11878.6
d^7	11879.1
d^6	11879.5
d^5	11881.3
d^4	11885.2
d^3	12392.0

En la distribución radial de los electrones $3s$ y $3d$ en un átomo, los electrones $3d$ tienen una mayor probabilidad de repeler a los electrones $3s$, causando que éstos se alejen, y así se reduce la densidad de carga s en el núcleo. Debemos recordar que un incremento de la densidad electrónica $3s$ decrece el corrimiento isomérico, mientras que un incremento de la densidad electrónica de los electrones $3d$ incrementa el corrimiento isomérico, proporcionando así el corrimiento isomérico información sobre el número de coordinación, la valencia y estado de espín del hierro en el compuesto.

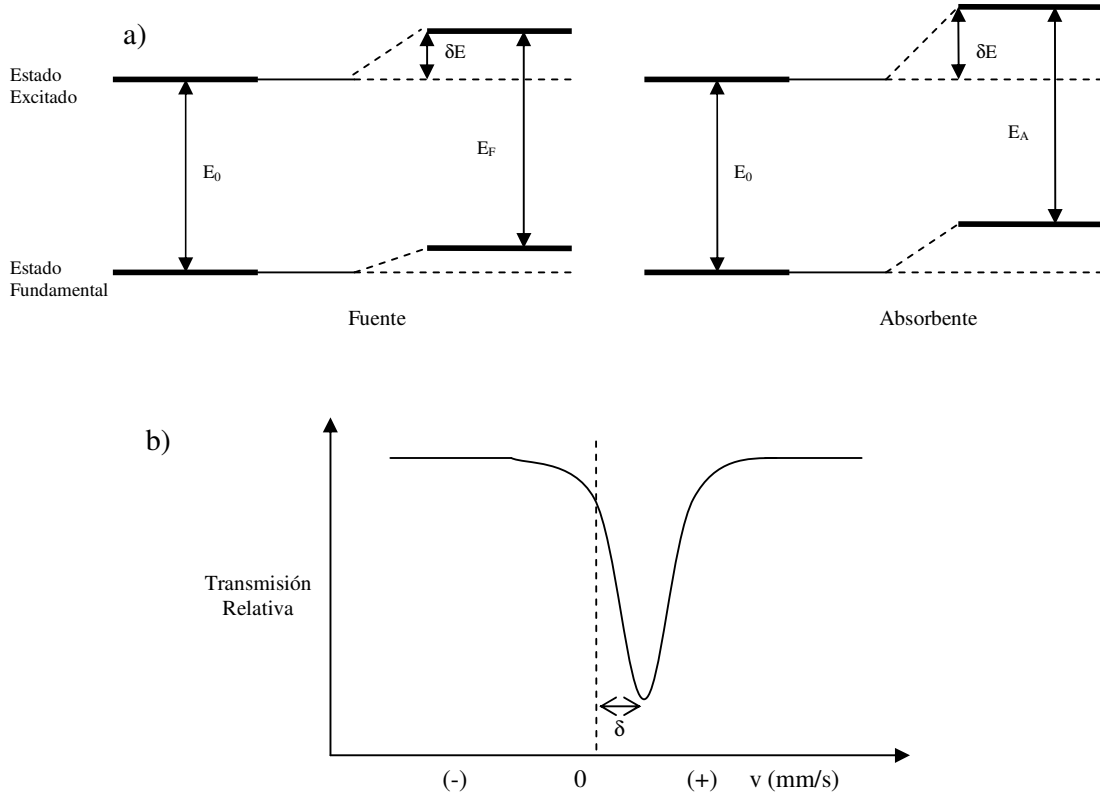


Figura 6.7. a) Niveles nucleares para la fuente y absorbente. b) El espectro Mössbauer muestra el desplazamiento del pico de absorción debido al corrimiento isomérico.

En el desarrollo de este trabajo se utilizó una fuente de ^{57}Co inmersa en una matriz de Rh, de tal manera que la medición del corrimiento isomérico del ^{57}Fe que se encuentra en la muestra de suelo produce un valor relativo a una fuente en una matriz de Rh. Sin embargo, por convención internacional, en la literatura se encuentran valores relativos al hierro metálico para el corrimiento isomérico. Por lo tanto, es necesario una corrección del resultado relativo del Rh para expresarlo relativo a la matriz de Fe metálico, ver figura 6.8. Esta corrección se hace de la siguiente manera:

$$\delta(M, Fe) = \delta(Rh, Fe) + \delta(M, Rh) = 0.114 \text{ mm/s} + \delta(M, Rh) \quad (6.20)$$

donde:

$\delta(M, Fe)$ = corrimiento isomérico del ^{57}Fe en la muestra relativo al ^{57}Fe en una matriz de hierro metálico.

$\delta(Rh, Fe)$ = corrimiento isomérico del ^{57}Fe en una matriz de Rh relativo al ^{57}Fe en una matriz de hierro metálico.

$\delta(M, Rh)$ = corrimiento isomérico de ^{57}Fe en la muestra relativo al ^{57}Fe en una matriz de Rh.

El valor de $\delta(M, Rh)$ se obtiene del ajuste del espectro y el valor de $\delta(Rh, Fe)$ se obtiene de la literatura.

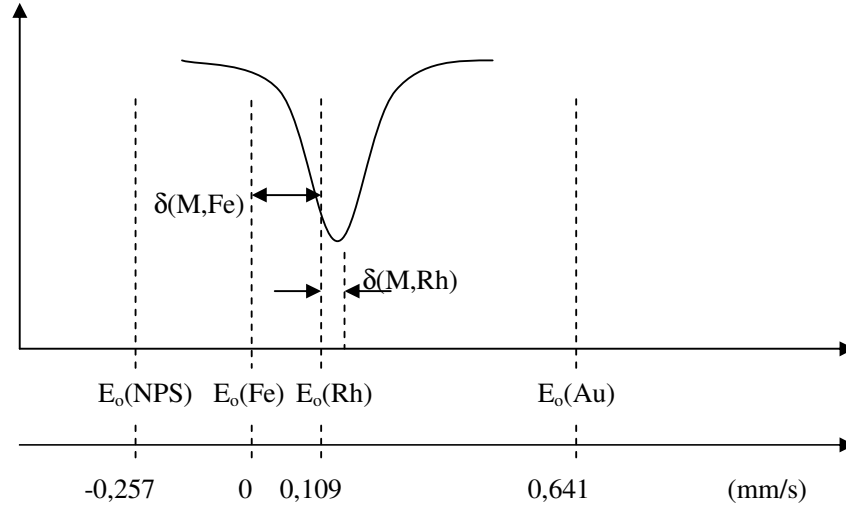


Figura 6.8. Representación esquemática de valores relativos al hierro metálico para el corrimiento isomérico

6.5.3 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR

El desdoblamiento cuadrupolar surge a través de una interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo, debido a los electrones circundantes, causando un desdoblamiento de los niveles de energía nucleares, ver figura 6.9. En el caso del ^{57}Fe el nivel excitado se desdobla en dos subniveles, produciendo un doblete con iguales anchos de línea y áreas para el caso de un absorbente orientado idealmente de manera aleatorio. Para el caso de un absorbente orientado, las áreas varían acorde a los ángulos entre los ejes principales del GCE (V_{zz}) y la dirección de propagación del rayo γ .

La interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico de los núcleos Q , y el GCE descrito por la componente principal V_{zz} del tensor GCE y η como el parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico, puede ser explicado por el hamiltoniano

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2 \right) / 2 \right] \quad (6.21)$$

donde I es el número cuántico de espín nuclear, \hat{I} es el operador de espín nuclear,

$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$ son los operadores de corrimiento, y $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ son los

operadores de las proyecciones del espín nuclear sobre los ejes principales.

Desarrollando la matriz de perturbación de primer orden, se obtiene los valores propios del operador \hat{H}_Q :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \eta^2/3 \right)^{1/2}, \quad (6.22)$$

donde

$m_I = I, I-1, \dots, -I$ número cuántico acimutal o magnético del estado nuclear de espín I ,

η = parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico dado por

$$\eta = \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right) \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

De acuerdo al modelo de campo cristalino de Ingalls [33], los componentes del GCE pueden estar relacionados a factores de estructura electrónica y cristalina a través de las siguientes ecuaciones:

$$V_{zz} = (1-R)e q_{val} + (1-\gamma_{\infty})e q_{red} \quad (6.23)$$

$$V_{xx} - V_{yy} = (1-R)e \eta_{val} q_{val} + (1-\gamma_{\infty})e \eta_{red} q_{red} \quad (6.24)$$

donde

"val" se refiere a la distribución de carga asimétrica de los electrones de valencia

"red" se refiere a la desviación de la simetría cúbica de los átomos vecinos en la red cristalina, R y γ_{∞} son los factores de Sternheimer de apantallamiento y antiapantallamiento, añadidos para corregir los efectos de polarización.

Las contribuciones de los electrones de valencia y la red para el desdoblamiento cuadrupolar del ^{57}Fe son siempre de signos opuestos. A bajas distorsiones, la contribución de la red es pequeña, así que ΔE_Q incrementa con el incremento de la distorsión, pero a muy grandes distorsiones el término de red es dominante y ΔE_Q permanece constante o decrece con un incremento en la distorsión. El desdoblamiento

cuadrupolar depende de la valencia y estado de espín de los átomos absorbentes, también como de la coordinación y grado de distorsión del sitio cristalográfico. Los valores de ΔE_Q se extienden desde cero hasta 3.7 mm/s para compuestos de Fe.

El desdoblamiento cuadrupolar es muy sensible a pequeños cambios del entorno atómico, sin embargo, existen muchos ejemplos donde las transformaciones de fase causan un cambio en el desdoblamiento, pero no en el corrimiento isomérico.

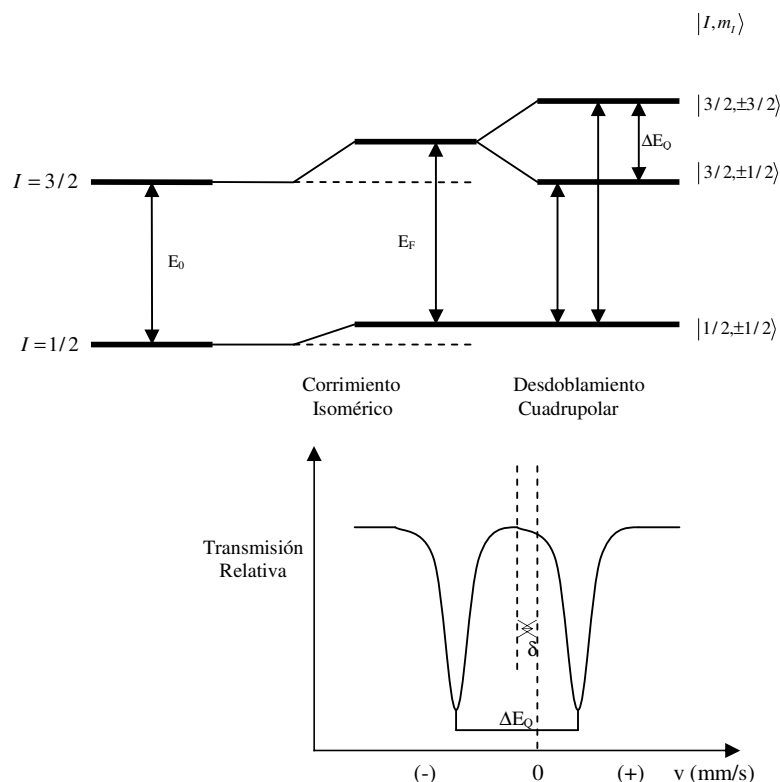


Figura 6.9. Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe con $I = 3/2$ en el estado excitado e $I = 1/2$, en el estado fundamental. El espectro Mössbauer muestra el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar.

6.5.4 DESDOBLAMIENTO MAGNÉTICO

El desdoblamiento magnético surge de la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear y un campo magnético hiperfino de origen intrínseco o extrínseco al átomo, causando un desdoblamiento de los estados de energía nucleares. En el caso del ^{57}Fe , el estado excitado se desdobla en cuatro niveles y el estado fundamental en dos niveles, dando lugar a ocho transiciones posibles. En ausencia de una interacción cuadrupolar eléctrica, la regla de selección ($\Delta I = 1$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$) para las interacciones

dipolares magnéticas permite sólo seis transiciones, ver figura 6.10, las cuales, en el caso de un absorbente con núcleos con orientación idealmente aleatoria da un sexteto con iguales anchos de líneas y áreas relativas en la relación 3:2:1:1:2:3. Para el caso de un absorbente orientado, las áreas varían acorde con el ángulo entre la dirección del campo hiperfino y la dirección de propagación del rayo γ .

En presencia de un campo magnético hiperfino \mathbf{B}_{hf} el núcleo precesa alrededor de la dirección de dicho campo; así, se obtienen diferentes valores de energía para diferentes orientaciones del momento magnético nuclear con respecto a la dirección del campo presente. En consecuencia, se rompe la degeneración de los niveles nucleares. El Hamiltoniano que describe esta interacción está expresado por:

$$H_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{hf} \quad (6.25)$$

donde: $\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_n \mathbf{I}$, es el operador de momento magnético nuclear, $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.050783 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ es el magnetón de Bohr nuclear, g_N es el factor de Landé nuclear, \mathbf{I} es el operador de momento angular nuclear y \mathbf{B}_{hf} es el campo magnético hiperfino en el espacio ocupado por el núcleo. Considerando al \mathbf{B}_{hf} paralelo al eje Z, el Hamiltoniano expresado por la ecuación 6.25 se convierte en:

$$H_M = -g_N \mu_n I_Z B_{hf}$$

Para el ^{57}Fe los factores de Landé son $g_{1/2} = 0.1805$ y $g_{3/2} = -0.1030$ para los estado fundamental y excitado respectivamente. Por otro lado, las funciones de onda $|I, m_I\rangle$

son autofunciones de los operadores de momento angular I_Z e \bar{I}^2 , así que:

$$H_M |I, m_I\rangle = g_N \mu_n B_{hf} I_Z |I, m_I\rangle = -g_N \mu_n B_{hf} m_I |I, m_I\rangle \quad (6.26)$$

Por lo tanto, la perturbación en la energía de los niveles nucleares debido a la interacción magnética está dada por: $E_M(m_I) = -g_N \mu_n B_{hf} m_I$ (6.27)

Para el caso del ^{57}Fe , ver figura 6.9, donde las transiciones nucleares están asociadas a los niveles $I_f = 1/2$ y $I_e = 3/2$, de la ecuación anterior se observa que el nivel fundamental se desdobra en dos estados y el nivel excitado se desdobra en cuatro estados.

El campo magnético hiperfino nuclear puede ser escrito como el vector suma de tres componentes:

$$B_{hf} = B_c + B_{dip} + B_{orb}$$

El primer término B_c generalmente es el de mayor magnitud y está relacionado con la densidad de espín electrónico de los electrones s en el núcleo (término de contacto de

Fermi). B_{dip} y B_{orb} surgen de la interacción dipolar del momento magnético del núcleo con el momento magnético de los otros electrones (término dipolar) y momento angular orbital de los electrones del átomo (término orbital), respectivamente. En el caso del ^{57}Fe , los compuestos con orden magnético contienen Fe^{3+} en alto espín que tienden a tener grandes campos magnéticos hiperfinos debido al gran valor del término de contacto de Fermi, mientras compuestos de Fe^{2+} de alto espín ordenados magnéticamente tienden a tener pequeños campos los cuales pueden ser paralelos o antiparalelos, dependiendo de los valores de competencia de los campos orbitales y dipolares.

El desdoblamiento magnético hiperfino es visto en un espectro Mössbauer cuando el campo magnético hiperfino está presente en el núcleo inalterado un intervalo de tiempo más largo que el periodo de precesión de Larmor. En el caso de absorbentes paramagnéticos, los tiempos de relajación espín-espín y espín-red son generalmente mucho más cortos que el periodo de precesión de Larmor. Por lo tanto, el campo promedio visto por el núcleo es cero y no se observa desdoblamiento magnético alguno. Debajo de la temperatura de Curie o Néel las interacciones de intercambio magnético establecen un campo magnético hiperfino sobre una escala de tiempo significativamente larga. Por lo tanto, el desdoblamiento magnético es observado. Si la escala de tiempo de las fluctuaciones magnéticas es comparable al tiempo de precesión de Larmor, los efectos de relajación causan ensanchamientos y cambios en los anchos de las formas de las líneas del espectro Mössbauer resultante.

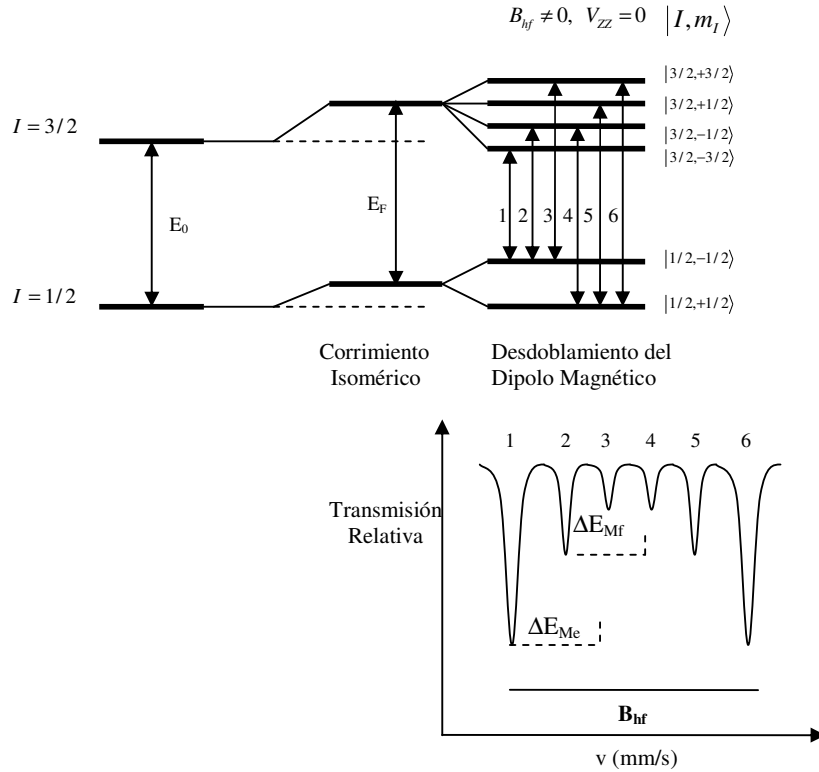


Figura 6.10. Desdoblamiento dipolar magnético (efecto Zeeman nuclear) en ^{57}Fe con $B_{hf} \neq 0$ y $V_{ZZ} = 0$ y el espectro Mössbauer resultante. $\Delta E_{Me} = g_e \mu_n B_{hf}$ se refiere al desdoblamiento del estado excitado, $\Delta E_{Mf} = g_f \mu_n B_{hf}$ al desdoblamiento del estado fundamental.

6.5.4.1 CONTRIBUCIÓN DE LA INTERACCIÓN DE CONTACTO DE FERMI

En este caso el B_{hf} surge del momento magnético de los espines intrínsecos de los electrones s , $\mu_s = g_{elec} \mu_B S$, donde g_{elec} es el factor de Landé electrónico y μ_B es el magnetón de Bohr. Si un átomo tiene uno o más electrones d o f desapareados, la interacción de intercambio con electrones s se da entre electrones de espín paralelo. Esta interacción da lugar a la disminución de la densidad electrónica con cierta orientación de espín dentro del núcleo, produciendo así un desbalance del espín electrónico generando una magnetización dada por [34]:

$$\vec{M}(r) = g_e \mu_B \left\{ \left| \Psi_s \uparrow(r) \right|^2 - \left| \Psi_s \downarrow(r) \right|^2 \right\} \cdot \vec{S} \quad (6.28)$$

Asociada a esta magnetización se da un campo magnético dado por:

$$\vec{B}(0) = \frac{4\pi}{3} \mu_0 \vec{M}(0), \text{ cuando se evalúa en el volumen nuclear}$$

μ_0 es la constante de permeabilidad del vacío ($4\pi \times 10^{-7} \text{ kgms}^{-1} \text{ A}^{-2}$)

μ_B es el magnetón de Borh ($9.273 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$)

$|\Psi_s \uparrow(0)|^2 - |\Psi_s \downarrow(0)|^2$ representan las densidades electrónicas dentro del núcleo con espines paralelos y antiparalelos al eje de cuantización. Usualmente el campo magnético hiperfino esta referido al término de contacto de Fermi y es directamente proporcional al desbalance total del espín electrónico s con una magnitud la cual puede ser tan grande como 200 T.

6.5.5 INTERACCIONES HIPERFINAS MAGNÉTICA Y CUADRUPOlar ELÉCTRICA COMBINADAS

Las interacciones hiperfinas magnéticas y cuadrupolar eléctrica expresan una interacción direccional del núcleo con su entorno. Sin embargo, cuando los dos están presentes, sus respectivos ejes principales no son necesariamente colineales y no es sorprendente encontrar que el comportamiento de los resultados puede ser mucho más complejo.

Una de las soluciones útiles aplicables a las transiciones $1/2 \rightarrow 3/2$ es el caso donde la interacción cuadrupolar es mucho más débil que el término magnético, y puede ser tratado como una pequeña perturbación. Los resultados de los niveles de energías son dados como:

$$E_{QM} = -g\mu_N B_{hf} m_Z (+1)^{1/2+|m_Z|} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (6.29)$$

Donde θ es el ángulo entre el eje magnético y el eje principal del tensor gradiente del campo eléctrico. Todas las líneas magnéticas hiperfinas están corridas una cantidad

$$|\epsilon| = \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) = \Delta E_Q \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (6.30)$$

Una ilustración esquemática está dada en la figura 6.11 donde la presencia de una pequeña perturbación cuadrupolar es fácilmente visible porque el espectro no es muy simétrico.

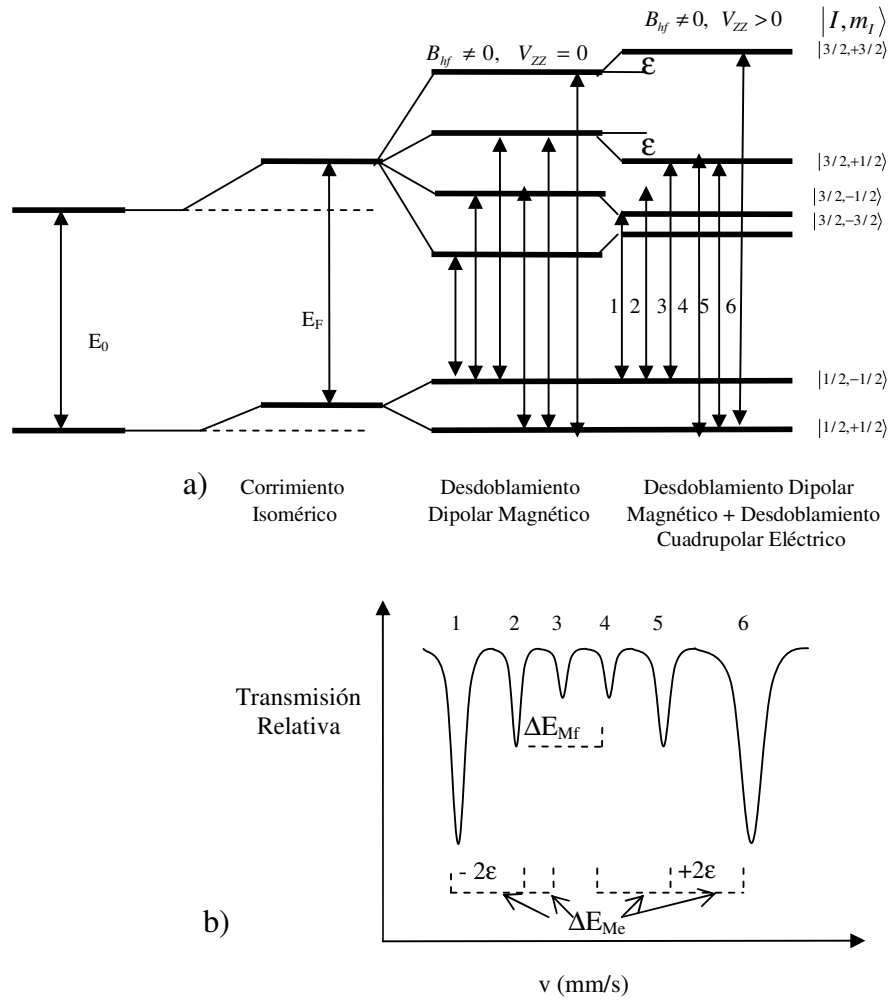


Figura 6.11. a) Esquema de las interacciones hiperfinas en ^{57}Fe , desdoblamiento dipolar magnético (efecto Zeeman nuclear) en ^{57}Fe con $B_{hf} \neq 0$, $V_{zz} > 0$. b) El espectro Mössbauer resultante.

6.6 ÁREA RELATIVA

El área de la línea de absorción está relacionada al número de átomos de hierro por unidad de área del absorbente. La expresión es compleja en muchos casos; sin embargo, es favorable determinar la abundancia relativa en base a las áreas relativas. Así, es útil definir el espesor óptico del absorbente $t_a = \sigma_o f_a n_a$ donde σ_o es la sección transversal resonante para la transición Mössbauer ($2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ para ^{57}Fe), f_a es la fracción libre de retroceso del absorbente y n_a es el número de átomos de ^{57}Fe por cm^2 . En fuentes y absorbentes delgados ($t_a, t_s \ll 1$), el área espectral total puede ser escrita como la suma de las contribuciones subspectrales individuales, donde el área de cada

subespectro es proporcional al número total de átomos de ^{57}Fe ocupando el sitio correspondiente.

En una aproximación de fuente y absorbentes ópticamente delgados, el área del subespectro correspondiente al i -ésimo sitio puede ser escrito como:

$A_i \propto f_s t_{a,i} \Gamma_i = \sigma_o f_s \Gamma_i f_{a,i} n_{a,i}$, donde Γ_i es el ancho de línea experimental, y puede estar representado por $\Gamma_i = \Gamma_o (2 + 0.27 t_a)$, (Γ_o ancho natural de línea = 0.097 mm/s para ^{57}Fe) para espesores ópticos del absorbente $t_a \leq 4$, [35].

El área relativa del espectro Mössbauer depende de la temperatura a través de la dependencia de f_a , la fracción libre de retroceso del absorbente y f_s , la fracción libre de retroceso de la fuente. La variación de f con la temperatura puede ser estimada del modelo de Debye.

$$f(T) = \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{E_R}{k_B \Theta_M} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_M} \right)^2 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}$$

Donde E_R es la energía de retroceso para la transición γ 14.4 keV del ^{57}Fe , k_B es la constante de Boltzmann y Θ_M es la temperatura de Debye del material.

CAPÍTULO VII

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Las muestras estudiadas fueron extraídas a una profundidad de (0-0,30 m) y (0,30-0,60 m) de tres lugares diferentes de la Reserva Forestal de la Universidad Agraria de la Selva, Tingo Maria. Estas muestras, catalogadas como Supte, Tornillo y Cacao pertenecen a un suelo deforestado. Se realizaron medidas de pH, análisis textural de cada muestra en bruto, y se determinaron los porcentajes de materia orgánica (MO). Mediante el procedimiento de análisis textural se determinó los porcentajes de arena, limo y arcilla; lo cual fue realizado por el método del hidrómetro. La clase textural de las muestras se deduce de la aplicación del triángulo textural de acuerdo a las normas del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América [36]. Las fracciones arcillosas, $< 2\mu\text{m}$, fueron obtenidas por separación granulométrica mediante sedimentación. Para este proceso se utilizó 50 g de muestra de suelo, se agregó unos 5 mL de un agente dispersante (hexametáfosfato de sodio y carbonato de sodio) dejando embeber la muestra por toda una noche; luego se agregó unos 700 mL de agua destilada; la solución agua suelo obtenida se agitó por unos 15 minutos para después ser vertida en un bouyouco, el cual se enrasó al nivel de 1130 mL con agua destilada; después de 7 horas de reposo se sifoneó el sobrenadante, para ser secado en una mufla a 60°C . A estas fracciones arcillosas ($< 2\mu\text{m}$) se les aplicó el tratamiento químico de disolución selectiva de óxidos y oxihidróxidos de hierro libre usando Ditionito – Citrato – Bicarbonato (DCB), propuesto por Merha y Jackson [2]; esta técnica se basa en la acción reductora del ditionito que lleva el Fe^{3+} a Fe^{2+} , el cual es complejado por el radical citrato y mantenido en solución, eliminándose por lavado. Los óxidos de hierro suelen estar fuertemente ligados a la arcilla, actuando de puente entre ésta y los ácidos húmicos, aumentando así el tamaño de la partícula y dificultando la obtención de buenos montajes en agregados orientados; sin embargo, la remoción de óxidos de hierro se vincula con la probable modificación que pueden sufrir los minerales arcillosos presentes en la muestra. En este trabajo se repitió el tratamiento químico tres veces para cada muestra; después de cada repetición las muestras fueron lavadas para extraer las sales y luego secadas a una temperatura no mayor de 45°C . De este modo se obtuvieron

seis muestras, las fracciones arcillosas de Supte, Tornillo y Cacao sin tratar (ST) y tratadas con DCB.

7.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE MEDIDA

Las técnicas analíticas utilizadas en el desarrollo de este trabajo fueron difracción de rayos X [31,37] y espectroscopia Mössbauer. Los equipos correspondientes a cada una de las técnicas mencionadas pertenecen al Departamento de Química de la UFMG, Brasil y a la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

7.2.1 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La difracción de rayos X, es una técnica útil que permite identificar las fases mineralógicas cristalinas y de alta concentración presentes en una muestra. Cada fase está caracterizada por un patrón de difracción de rayos X que está relacionado con los planos cristalográficos y la estructura de la celda cristalina. Para el caso de muestras de suelos agrícolas y/o forestales, que están constituidas por una mezcla de fases mineralógicas, la presencia en baja concentración de algunas de éstas puede no ser detectada. Para la obtención de los difractogramas se utilizó radiación de Co- $K\alpha$ (32,5 kV, 25 mA) (figura 7.1); las muestras fueron preparadas en polvo para ser analizadas en los rangos de $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con barrido continuo. La identificación de los minerales encontrados en los difractogramas se llevó a cabo usando el método Hanawalt y con ayuda de los programas Crystallographica Search-Match y OrigenPro 7.0.

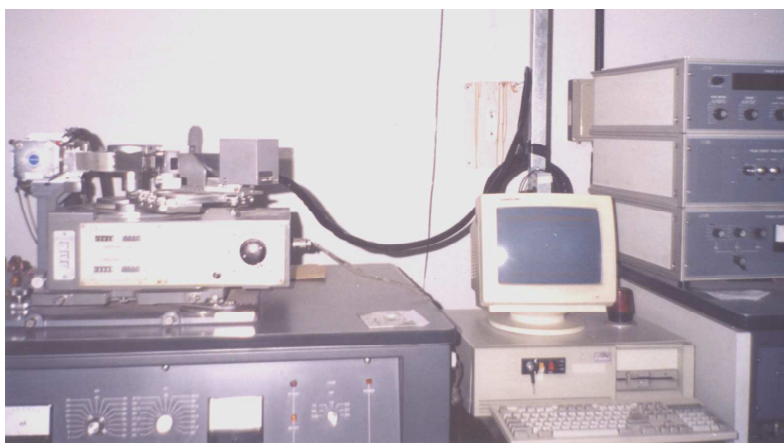


Figura 7.1. Difractómetro de rayos X perteneciente al Departamento de Química de la UFMG.

7.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para el análisis por espectroscopia Mössbauer a TA se utilizó un espectrómetro convencional Mössbauer en la modalidad de transmisión, con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, y 200 mg de muestra en polvo en un portamuestra de 1,70 cm de diámetro interno. Para la obtención de los espectros Mossbauer a baja temperatura (110 K) se utilizó 100 mg de muestra en polvo en un portamuestra de 1,30 cm de diámetro interno. El ajuste de los espectros se realizó con el programa Normos [38] versión 19.02.1995. La información del espectro Mössbauer debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos al deconvular el espectro. Se realiza un análisis numérico donde se propone un modelo y se va iterando los parámetros hasta obtener un buen ajuste de los datos experimentales. Una medida de la bondad del ajuste está dada por el valor de χ^2 , el método consiste en reducir χ^2 al mínimo. Cada sitio cristalino está caracterizado por valores únicos de los parámetros y la suma de todos los sitios iguales dará origen a un subespectro descrito por los valores de dichos parámetros. Cuando la muestra presenta un grado de cristalinidad variable y/o sustituciones isomórficas, los valores de los parámetros hiperfinos no son únicos sino que cubren un cierto rango de valores y, por lo tanto, el ajuste por un subespectro único para un compuesto no es satisfactorio. En este caso es conveniente el uso de un programa que aplica distribuciones de valores de los parámetros. Por lo tanto, en el ajuste por sitios cristalinos como por distribuciones, el número de parámetros que es posible ajustar está limitado en la práctica por cada programa y ello influye en el modelo de ajuste que es posible proponer. En la figura 7.2 se muestra un diagrama del espectrómetro Mössbauer en modalidad de transmisión y en la figura 7.3 el montaje experimental del transductor, fuente ^{57}Co , muestra y detector.

Espectrómetro Mössbauer - Modalidad de Transmisión

Servomecanismo

Cadena de espectrometría gamma

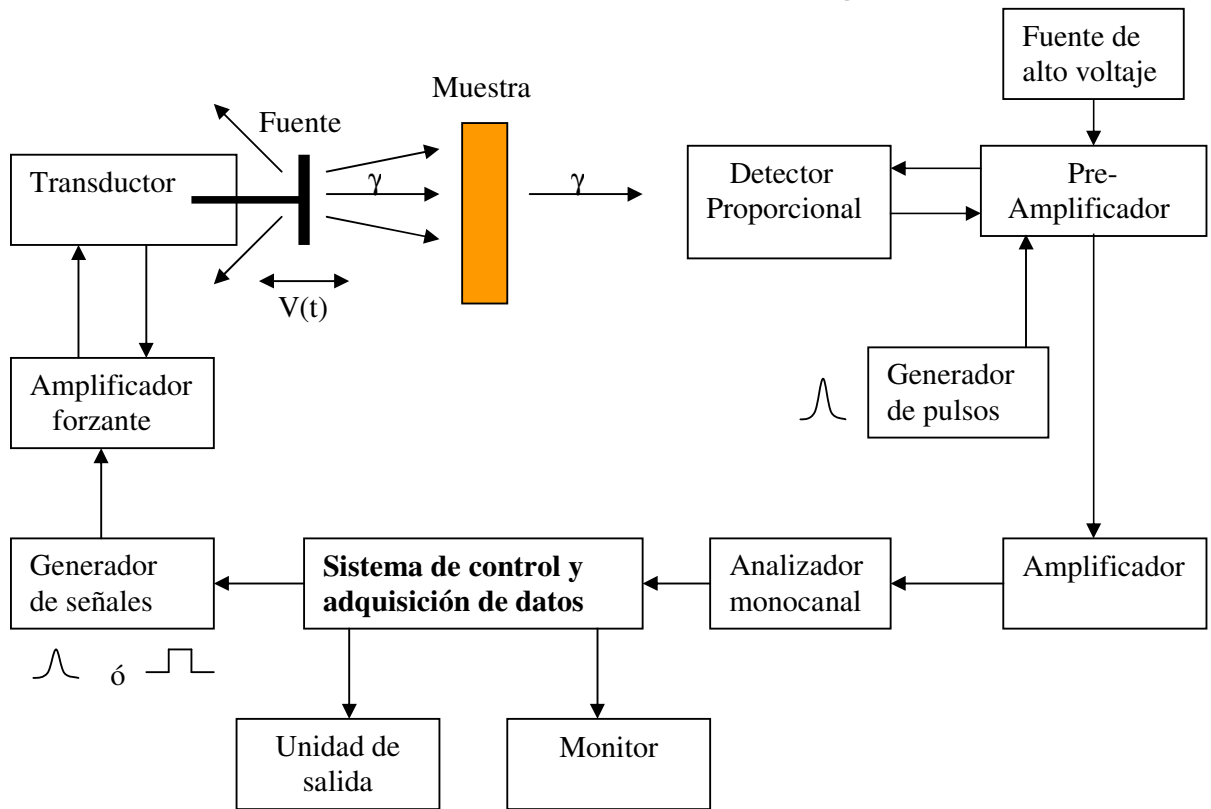


Figura 7.2 Diagrama del espectrómetro Mössbauer en modalidad de transmisión.

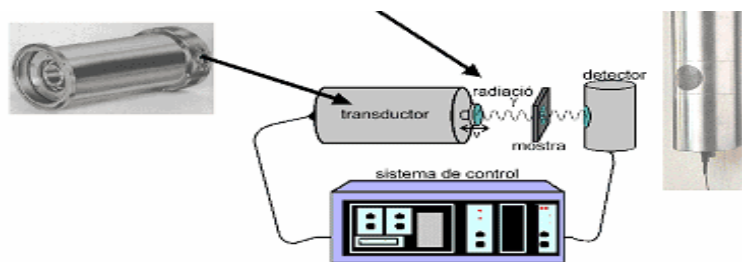


Figura 7.3 Montaje experimental del transductor, fuente ^{57}Co , muestra y detector.

7.2.3 ESPESOR ÓPTICO DE LA MUESTRA

El espesor óptico total de una muestra para radiación γ de 14,4 keV está definido por:

$$I(E) = I_o(E) \exp(-\varepsilon)$$

donde: ε es el espesor óptico del material, $I(E)$ es la intensidad de la radiación transmitida e $I'(E)$ es la intensidad de la radiación incidente. El espesor óptico esta constituido por dos componentes: $\varepsilon(E) = \varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)$

donde $\varepsilon_n(E)$ es el espesor óptico nuclear que corresponde a la absorción gamma resonante nuclear y $\varepsilon_e(E)$ es el espesor óptico electrónico asociado a la absorción de los rayos gamma mediante interacciones con los electrones de la muestra, como efecto fotoeléctrico, dispersión Rayleigh y efecto Comptón. Estos términos dependen de la energía de la radiación gamma. Para propósitos de la espectroscopia Mössbauer ε_e se considera como una función lenta de la energía mientras que ε_n es una función rápida de la energía pues en un intervalo de energía dado por Γ_n su valor varía de manera significativa. Normalmente, $\varepsilon_n \ll \varepsilon_e$ para muestras con bajo contenido de Fe y podemos suponer que $\varepsilon = \varepsilon_e$ para fines del estimado inicial del espesor óptico. La componente ε_e se puede determinar experimentalmente midiendo la transmisión de la muestra para la radiación γ 14,4 keV y luego ajustar la masa de la muestra para obtener el espesor óptico deseado; cuando se conoce su composición química se puede calcular con la siguiente expresión [39]:

$$\varepsilon_e = \eta \sum_{i=1}^n a_i \sigma_{oi} \quad (7.7)$$

donde: σ_{oi} = coeficiente de atenuación másica del i-ésimo elemento químico (cm^2/g).

a_i = fracción de la masa de la muestra que contiene el i-ésimo elemento químico.

η = densidad superficial de la muestra (g/cm^2) = M / A para muestras en polvo.

M = masa de la muestra

A = área interna de la cápsula usada como porta muestra.

De acuerdo al valor del espesor óptico de la muestra, la cantidad de muestra utilizada varía. La cantidad de muestra que experimentalmente se utiliza para el caso de arcillas varía entre 200 a 350 mg, dependiendo de la masa requerida para que tenga $\varepsilon_e \approx 1,60$, al comparar esta medida con la medida de una muestra patrón de este espesor óptico.

CAPÍTULO VIII

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICOS

Las muestras estudiadas fueron extraídas de profundidades entre 0-0,30 m para el caso de Supte y Cacao y entre 0,30 – 0,60 m para el caso de Tornillo. La tabla 8.1 muestra los resultados obtenidos del análisis textural de las tres muestras estudiadas. De estos resultados se obtiene la clase textural a la que pertenece cada muestra de suelo; Supte proviene de un suelo arcilloso; Tornillo y Cacao, ambas provienen de un suelo arcillo arenoso. Los resultados de las medidas de pH de todas las muestras estudiadas se muestran en la tabla 8.2, donde se puede concluir que Supte corresponde a un suelo ligeramente ácido, mientras que Tornillo y Cacao corresponden a suelos fuertemente ácidos, que es una característica de suelos altamente meteorizados debido a las intensas precipitaciones. En estas condiciones la cantidad de cationes básicos suele ser baja, pero los elementos Al, Fe y Mn son más solubles y pueden llegar a ser tóxicos para las plantas. Uno de los mayores problemas para el crecimiento de las plantas en suelos ácidos es la toxicidad del aluminio. El aluminio en la solución suelo causa enanismo en las raíces y gigantismo en plantas susceptibles. La tabla 8.3 muestra el porcentaje de materia orgánica presente en cada muestra; como se esperaba, el porcentaje de materia orgánica es bajo para las tres muestras.

Tabla 8.1. Resultados de análisis textural.

Muestras	% Arena	% Limo	% Arcilla	Clasificación
Supte	40,16	12,6	47,24	Arcilloso
Tornillo	49,92	9,6	40,48	Arcillo arenoso
Cacao	51,68	8,4	39,92	Arcillo arenoso

Tabla 8.2. Resultados de las medidas de pH.

Muestras	pH	Clasificación
Supte	6,4	Ligeramente ácido
Tornillo	4,6	Fuertemente ácido
Cacao	4,6	Fuertemente ácido

Tabla 8.3. Resultados de las medidas de porcentaje de materia orgánica.

Muestras	Materia Orgánica (%)
Supte	0,74
Tornillo	0,80
Cacao	1,13

8.2 ANÁLISIS POR DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

Se tomaron difractogramas de rayos X a todas las muestras con radiación Co- $K\alpha$ de $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ (32,5 kV, 25 mA). Las muestras fueron previamente tamizadas usando una malla de 90 μm y preparadas en polvo para ser analizadas entre 4 y 80 grados 2θ con barrido continuo. Debido a que los óxidos de Fe pueden actuar como agentes cementantes en sí mismos, o interactuar con los coloides orgánicos y las arcillas en la formación de agregados, además de la superposición de las reflexiones de los distintos compuestos de Fe entre sí y con otras especies cristalinas presentes en la fracción arcillosa particularmente cuarzo, es necesario comparar los difractogramas de rayos X de las muestras sin tratar con aquellas que fueron sometidas a la disolución selectiva DCB de óxidos de Fe para extraer algunas conclusiones, observándose la aparición de picos cristalinos correspondientes a fases de minerales de arcillas en cada una de las muestras tratadas químicamente. Así mismo, en los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras tratadas se observa la reducción de las intensidades de las reflexiones asociadas a los óxidos de Fe como goethita y el aumento de las intensidades de las reflexiones asociadas a los minerales de arcilla.

En la figura 8.1 se muestran a manera de comparación los difractogramas de la fracción arcillosa de Supte con y sin tratamiento DCB. Los detalles de sus análisis se muestran en las figuras 8.2 y 8.3. La figura 8.2 muestra el análisis del difractograma de la fracción arcillosa sin tratamiento, la cual presenta las fases cristalinas de cuarzo, halloysita y caolinita, y las fases magnéticas de hematita y goethita, mientras que en la fracción tratada, ver figura. 8.3 se observa ligeros decrecimientos en las intensidades de los óxidos de Fe y la aparición de picos de minerales como olivino, calcita, gibbsita y clorita cálcica superpuestos con los picos de caolinita, además de la evidencia de picos característicos que pertenecen a la partheita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$). Esto significa que el tratamiento con DCB hizo posible observar reflexiones débiles de minerales que no eran visibles con la muestra no tratada. Evidenciando, que algunos minerales presentes en la muestra no tratada se encuentran encorazados por óxidos de hierro.

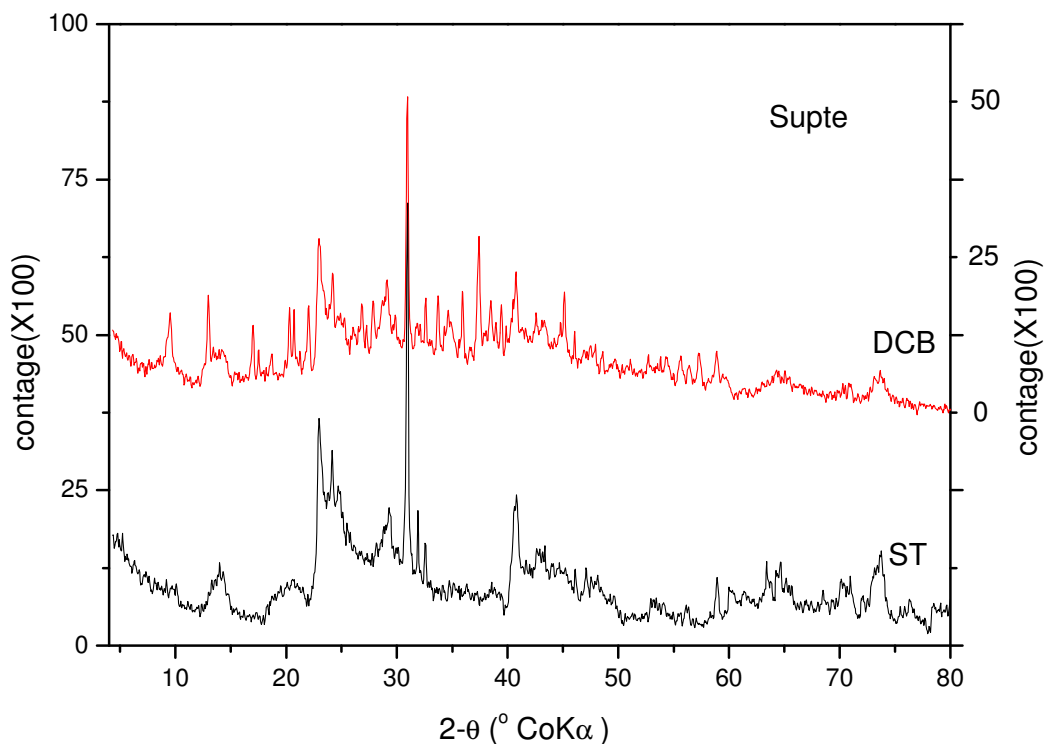


Fig. 8.1. Comparación de los difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Supte con DCB y sin tratamiento DCB (ST).

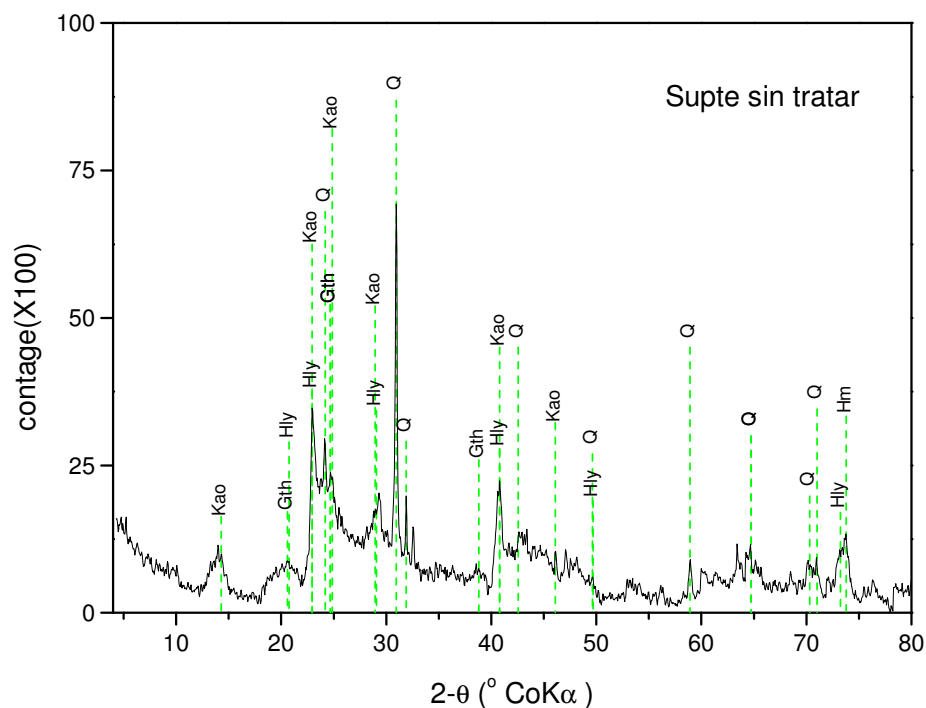


Fig. 8.2. Difractograma de rayos X de la fracción arcillosa de Supte sin tratamiento.

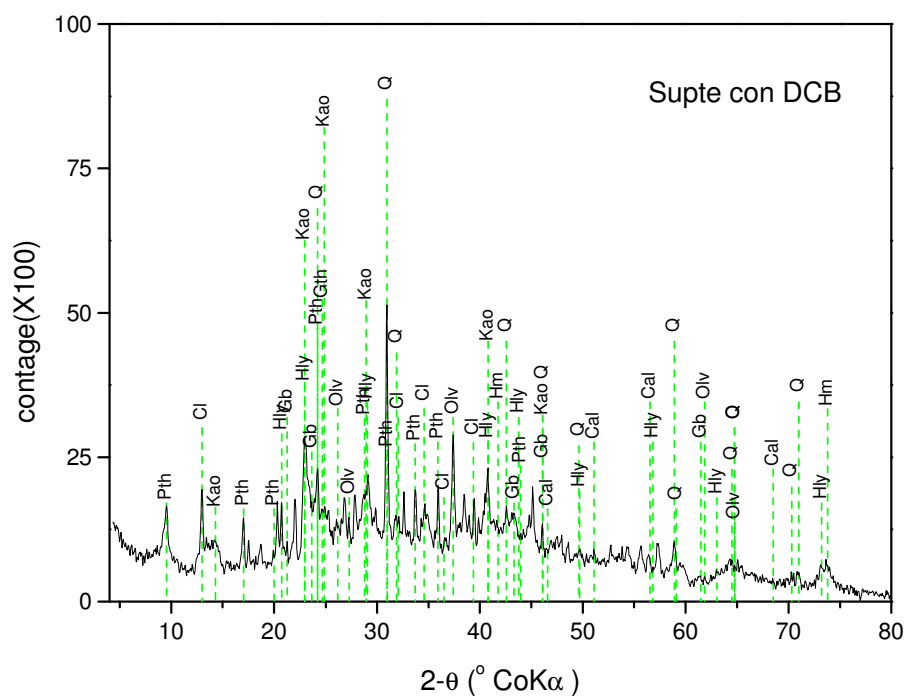


Fig. 8.3. Difractograma de rayos X de la fracción arcillosa de Supte con tratamiento DCB

Pth: parthenite, Cl: clorite, Kao: caolinite, Gb: gibbsite, Q: cuarzo, Oliv: olivina, Gth: goethite, Hly: halloysite, Hm: hematite

En la Figura 8.4 se muestran los difractogramas de la fracción arcillosa de Tornillo, con y sin tratamiento DCB. En la figura 8.5 se puede observar que a diferencia del caso de Supte, existe la presencia de picos de cuarzo de menor intensidad y la fase de moscovita está presente en la fracción sin tratar. Después del tratamiento químico, ver figura 8.6, como en el caso anterior, se observa la disminución de las intensidades de los picos de hematita y la presencia de la partheita y clorita cálcica es identificada. La presencia de minerales estratificados tales como: clorita-vermiculita- montmorillonita y caolinita-montmorillonita están presentes antes y después del tratamiento. Las fases de hematita y goethita están presentes en muy baja intensidad tanto en la fracción no tratada como tratada. Los picos característicos en $12,88^\circ$ y $20,26^\circ$ no han podido ser identificados como fases mineralógicas presentes en un suelo.

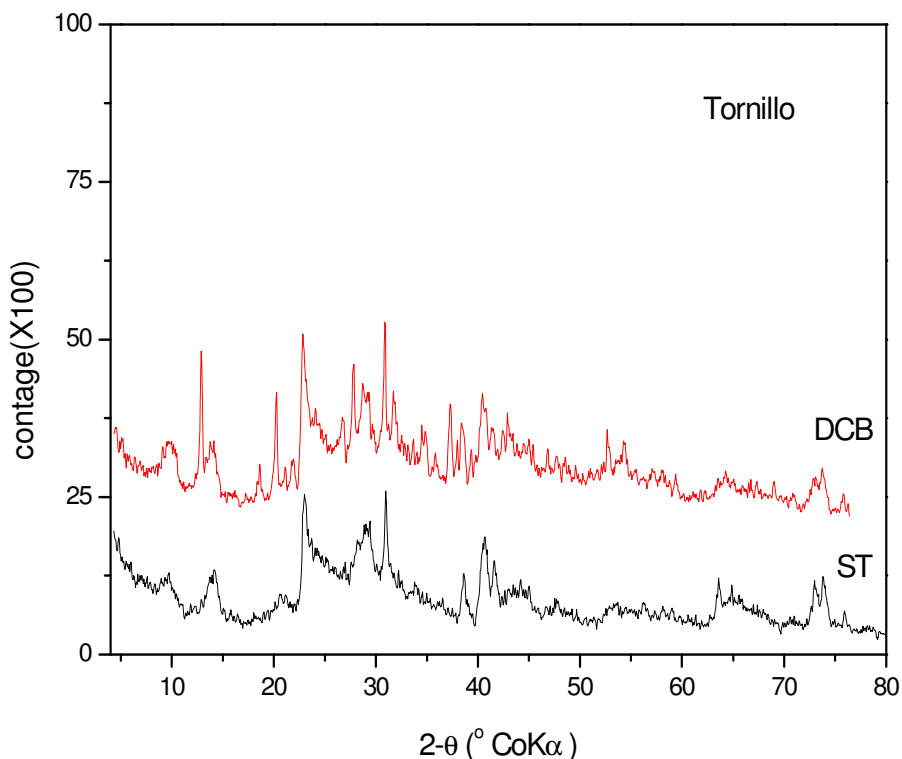


Fig. 8.4. Comparación de los difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Tornillo con y sin tratamiento DCB.

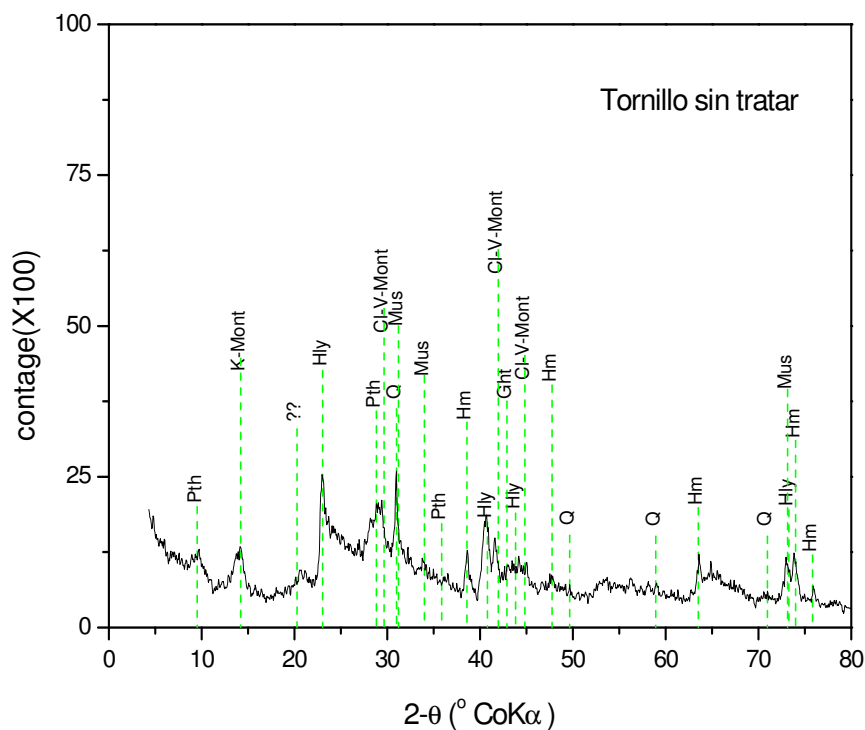


Fig. 8.5. Difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Tornillo sin tratamiento DCB.

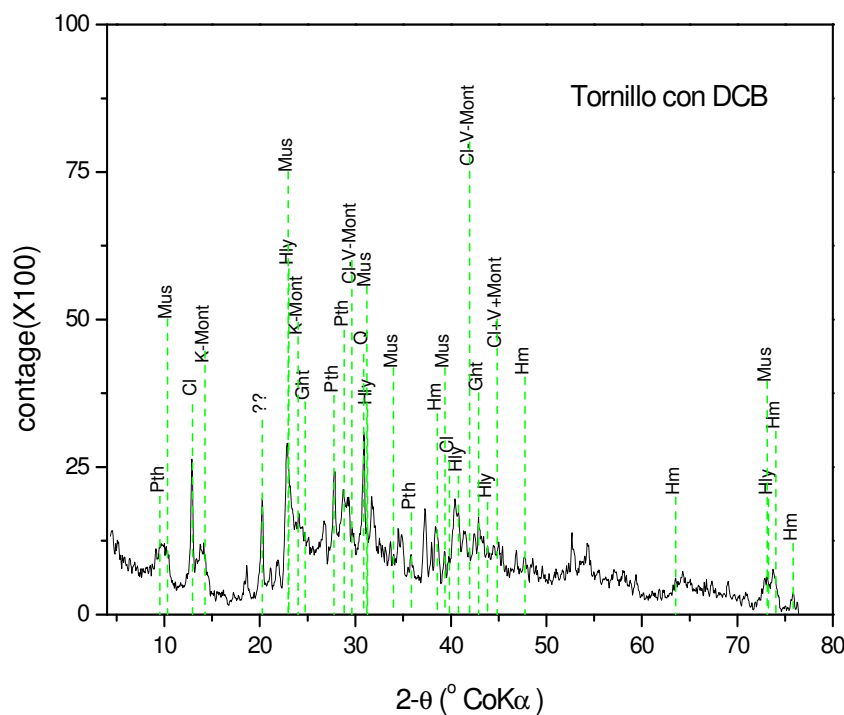


Fig. 8.6. Difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Tornillo con tratamiento DCB. Pth: partheita, Mus: moscovite, K-Mont: caolinita –montmorillonita, V: vermiculita, Cl: clorita, Q: cuarzo, Ght: goethita, Hly: halloysita, Hm: hematita

La figura 8.7 exhibe los difractogramas de la fracción arcillosa de Cacao con y sin tratamiento DCB. En la muestra Cacao sin tratamiento, ver figura 8.8, se identifica la presencia de fases pobremente cristalinas como montmorillonita, illita, caolinita y halloysita; así también es evidente la presencia de la fase de cuarzo y la fase de goethita con muy baja intensidad. Además se observa la superposición de los picos de reflexión (101) de cuarzo y (003) de illita, correspondiente a la posición $31.04^\circ 2\theta$. En la muestra tratada, ver figura 8.9, se observa una disminución en intensidad de la fase de cuarzo y de los minerales arcillosos como caolinita y halloysita; asimismo, se observa la desaparición de la fase de goethita; mientras la fase pobremente cristalina de montmorillonita está presente. Así también, es notable la aparición de picos cristalinos bien definidos en las posiciones (2θ) $22,06^\circ$; $37,42^\circ$; $39,39^\circ$; $45,0^\circ$; $57,22^\circ$ que aún no han sido identificados.

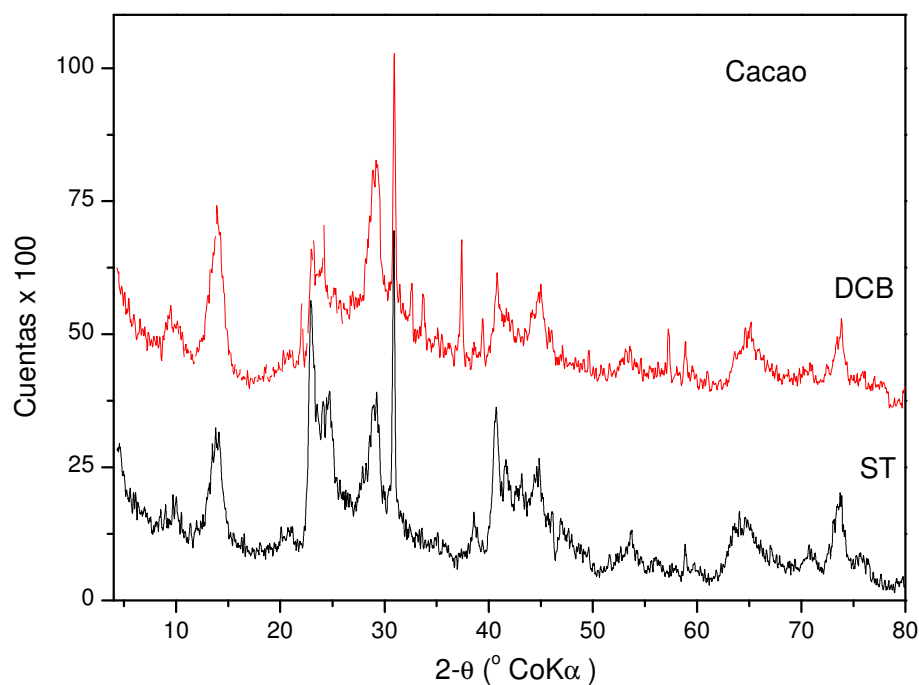


Fig. 8.7. Comparación de los difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Cacao con y sin tratamiento DCB.

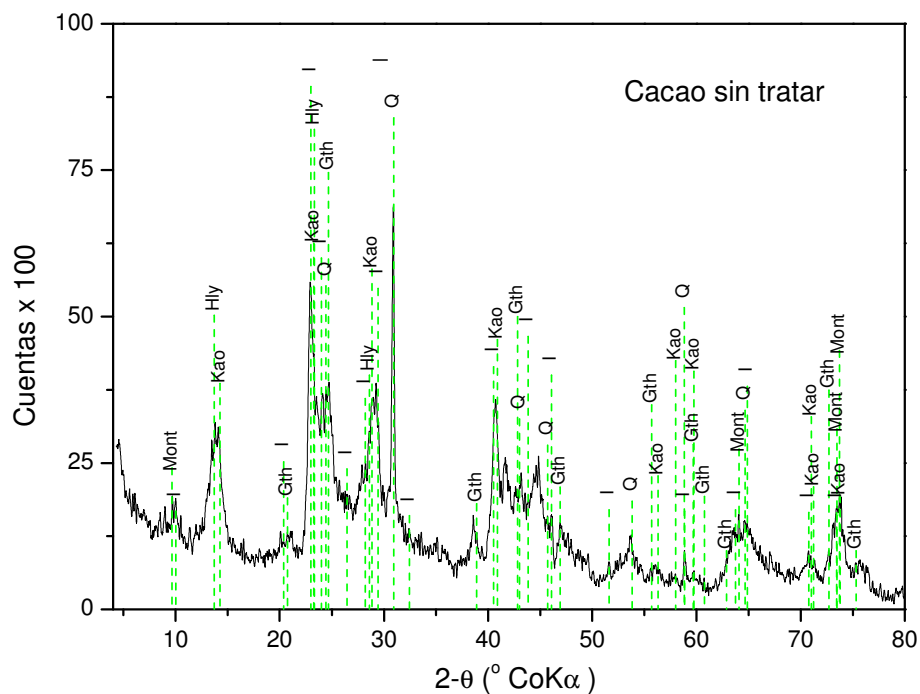


Fig. 8.8. Difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Cacao sin tratamiento DCB.

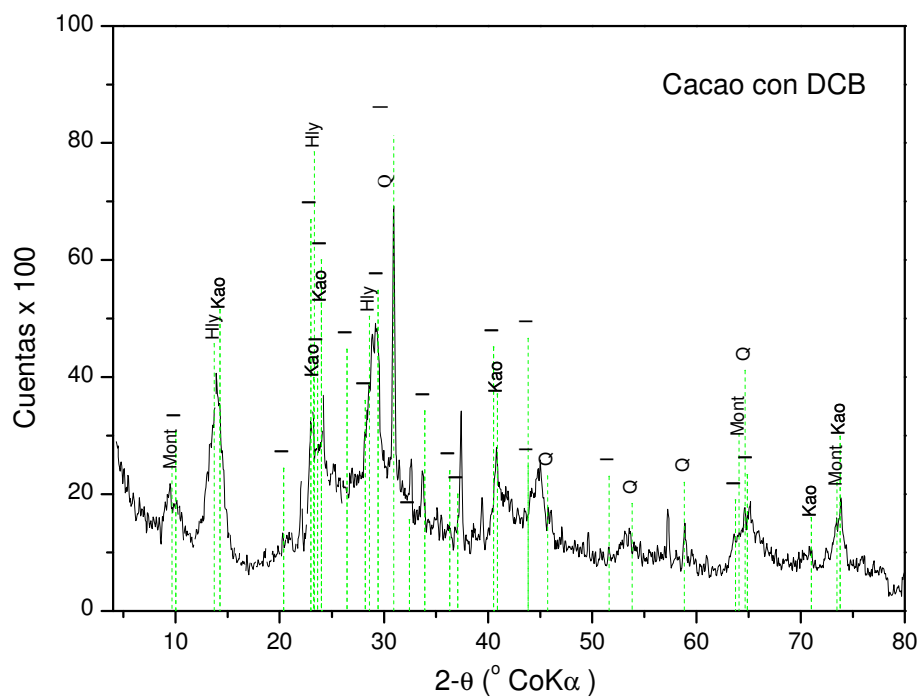


Fig. 8.9. Difractogramas de rayos X de la fracción arcillosa de Cacao con tratamiento DCB.

Mont: montmorillonita, I: illita, Kao: caolinita, Hly: halloysita, Q: cuarzo, Gth: goethita.

8.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Se realizaron mediciones Mössbauer a TA y 110 K de la fracción arcillosa de todas las muestras sin tratar y tratadas con DCB. El modelo empleado para los ajustes Mössbauer considera la presencia de sitios paramagnéticos y magnéticos, y en el caso de espectros tomados a 110 K fue necesario incluir una distribución de campo magnético hiperfino. Los valores de los parámetros hiperfinos medidos están listados en las tablas 8.4 al 8.7 para el caso de la muestra Supte, tablas 8.8 al 8.11 para el caso de la muestra Tornillo y tablas 8.12 al 8.15 para el caso de la muestra Cacao.

Los espectros Mössbauer de la muestra Supte, tratada y no tratada con DCB, tomados a TA se muestran en las figuras 8.10 y 8.11. Estos fueron ajustados con una pequeña componente de un sitio magnético y dos dobletes paramagnéticos asignados a sitios de Fe^{3+} ; los sitios paramagnéticos pueden estar localizados en los minerales de arcillas o en los óxidos de hierro en estado superparamagnético. Por otro lado, debido al tratamiento químico con DCB el área de absorción resonante total decrece en aproximadamente un 62 %; siendo el doblete asignado a la goethita en estado superparamagnético el que sufre tal reducción.

Para el caso de los espectros tomados a 110 K de ambas muestras Supte, tratada y sin tratar, como se muestran en las figuras 8.12 y 8.13 fueron ajustados usando un sitio magnético atribuido a la hematita, una componente magnética usando una distribución de campo hiperfino, un doblete asignado al sitio de Fe^{3+} y dos dobletes asignados a sitios de Fe^{2+} . Podemos decir que en la muestra Supte sin tratar, la distribución de campo contiene aproximadamente un 72% del área total; esta distribución es asignada a la goethita que se encuentra en estado superparamagnético a TA. El tratamiento con DCB en la muestra Supte causa un decrecimiento del área total en alrededor de un 47%; este tratamiento afecta principalmente el sitio de distribución magnética (asignado a goethita).

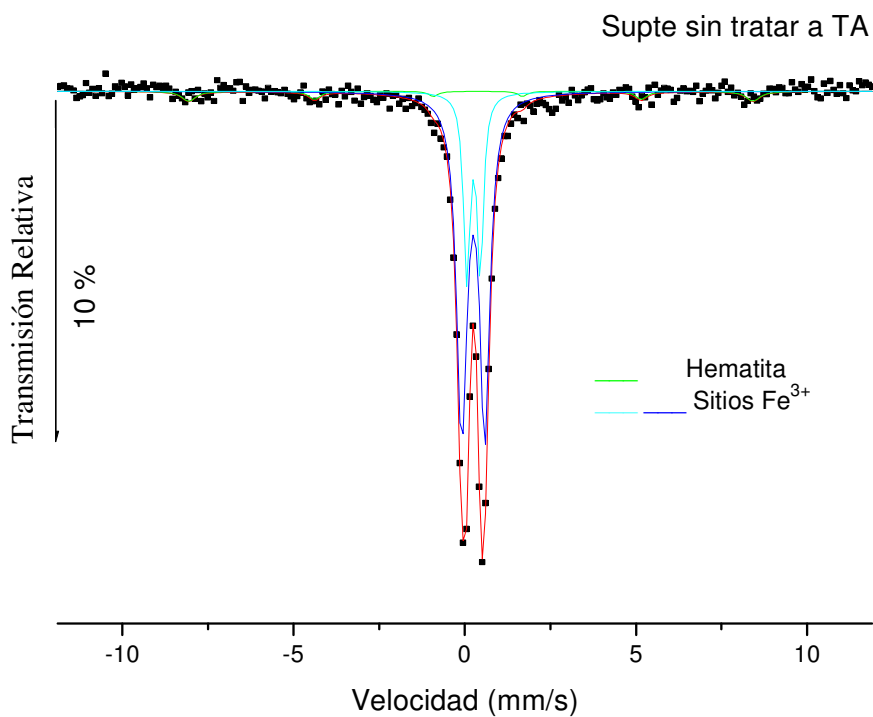


Figura 8.10. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Supte sin tratar.

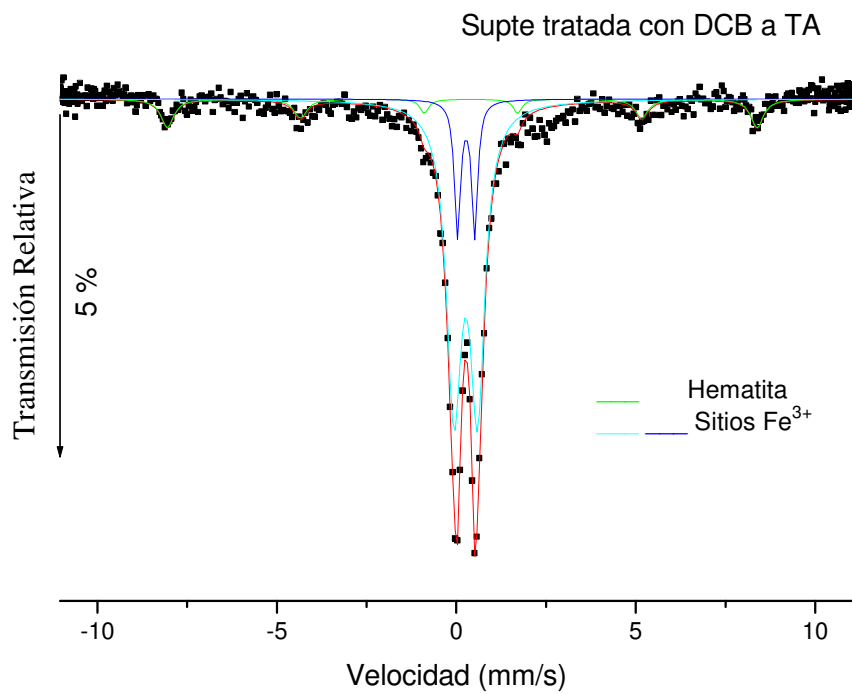


Figura 8.11. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Supte con tratamiento DCB.

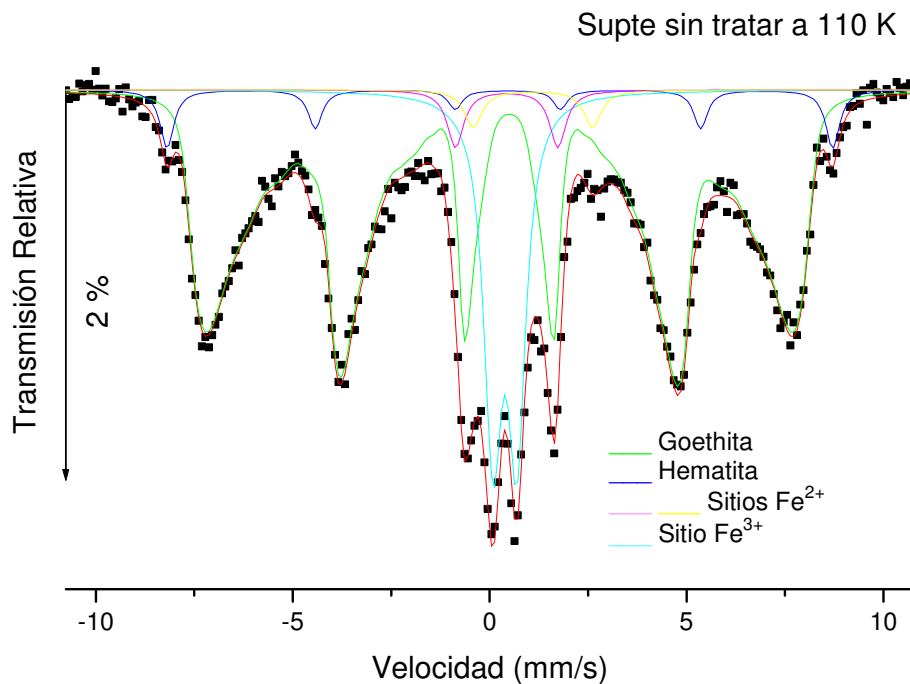


Figura 8.12. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Supte sin tratar.

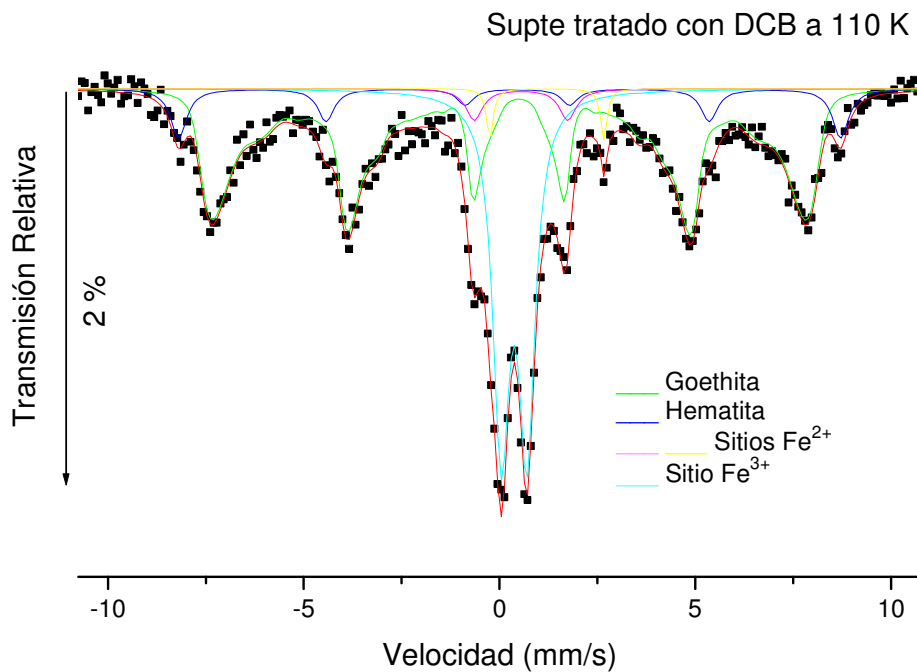


Figura 8.13. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Supte con tratamiento DCB.

Tabla 8.4. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Supte sin tratamiento.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Fe mag	0,39	-0,21		51,10	0,010	5,684
Fe ³⁺	0,37		0,40		0,043	24,03
Fe ³⁺	0,36		0,67		0,125	70,28

Tabla 8.5. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Supte tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Fe mag	0,40	-0,25		50,95	0,008	12,3
Fe ³⁺	0,38		0,48		0,009	13,59
Fe ³⁺	0,37		0,65		0,051	74,11

Tabla 8.6. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Supte sin tratamiento.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,48	-0,25		40,00	0,134	71,36
Fe mag	0,47	-0,20		52,40	0,009	4,95
Fe ²⁺	0,54		2,59		0,005	2,89
Fe ²⁺	1,19		3,00		0,004	2,03
Fe ³⁺	0,50		0,60		0,035	18,77

Tabla 8.7. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Supte tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,48	-0,25		40,10	0,055	55,34
Fe mag	0,47	-0,20		52,40	0,008	8,80
Fe ²⁺	0,66		2,40		0,003	2,94
Fe ²⁺	1,32		3,00		0,002	1,80
Fe ³⁺	0,48		0,66		0,031	31,12

Los valores de δ están referidos al Fe metálico.

Para el caso de los espectros de la muestra Tornillo tomados a TA, tanto para la fracción arcillosa tratada como para la no tratada, ver figuras 8.14 y 8.15, éstos fueron ajustados con dos sitios magnéticos, uno de estos sitios se puede atribuir a hematita en estado mejor cristalizado y el otro se atribuye a una hematita pobremente cristalizada posiblemente con sustitución de Al. Fue necesario para el ajuste la inclusión de sitios paramagnéticos de Fe^{3+} y Fe^{2+} . En la fracción arcillosa no tratada el área de los sextetos magnéticos es de alrededor de un 53% del área total, pero debido al tratamiento esta área se ve afectada produciéndose un decremento de ésta en alrededor de un 8%; además se observa que después del tratamiento existe un incremento de la intensidad del sexteto de mayor campo magnético y un decrecimiento de la intensidad en el sexteto de menor campo magnético, lo cual podría estar relacionado a la hematita con sustitución de aluminio.

Las figuras 8.16 y 8.17 muestran los espectros tomados a 110 K tanto de las fracciones arcillosas de Tornillo tratada como no tratada; para el ajuste fue necesario incluir un sitio magnético, dos dobletes y una distribución de campo hiperfino. Uno de los dobletes fue asignado al sitio de Fe^{3+} y el otro fue asignado al sitio de Fe^{2+} . Los sitios de estos dobletes pueden estar localizados en los minerales arcillosos; el doblete más intenso podría estar asociado a moscovita, illita o minerales interestratificados, como se evidencia por DRX. Debido al tratamiento con DCB se puede apreciar un crecimiento del área total en alrededor de un 36%, afectando directamente a la distribución magnética, la cual esta asociada a la goethita.

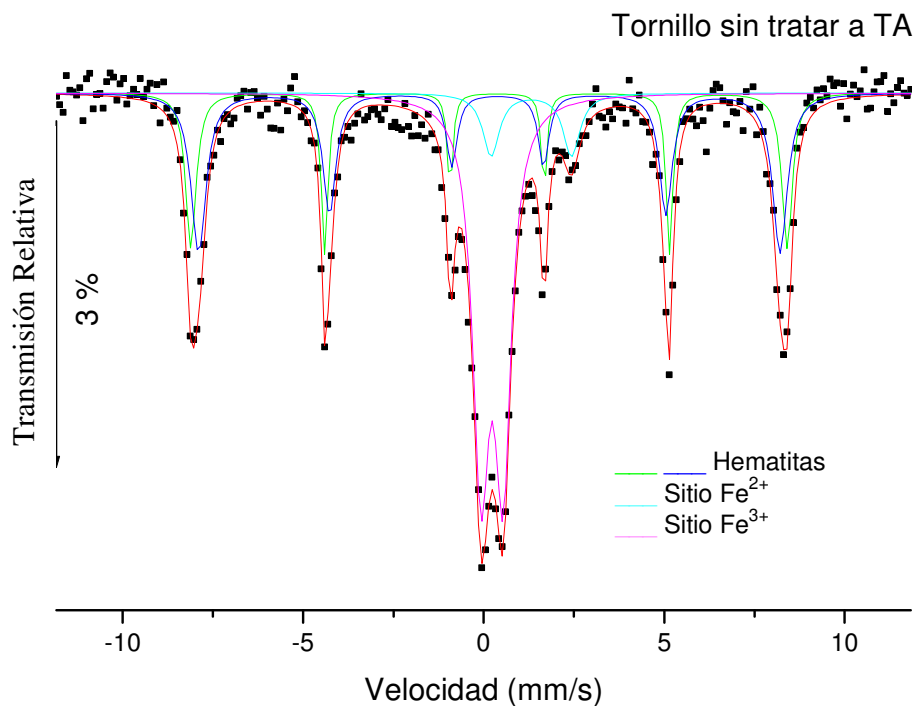


Figura 8.14. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa
Tornillo sin tratar.

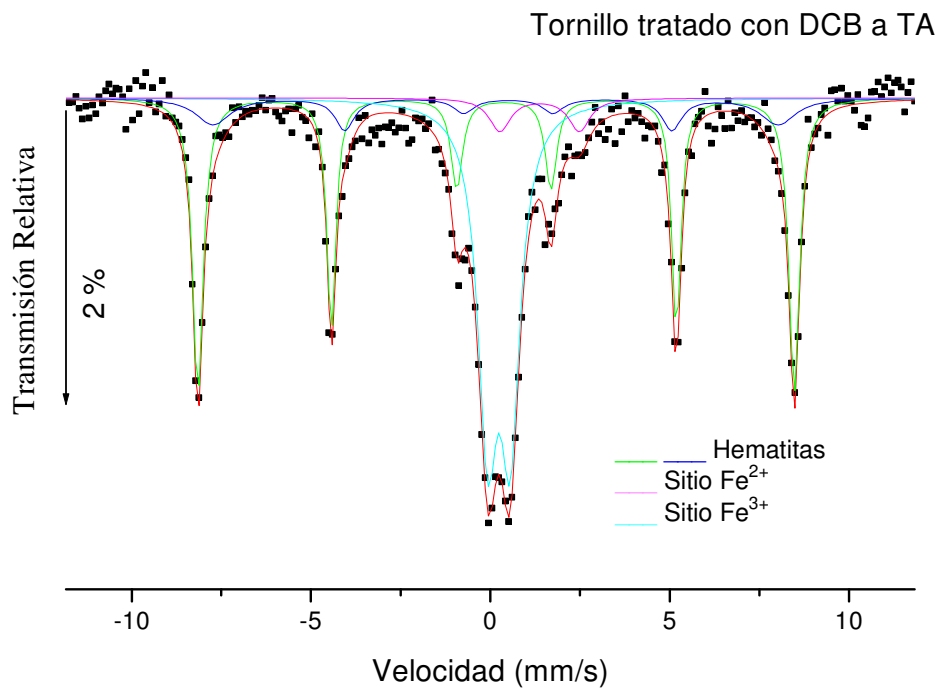


Figura 8.15. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa
Tornillo tratada con DCB.

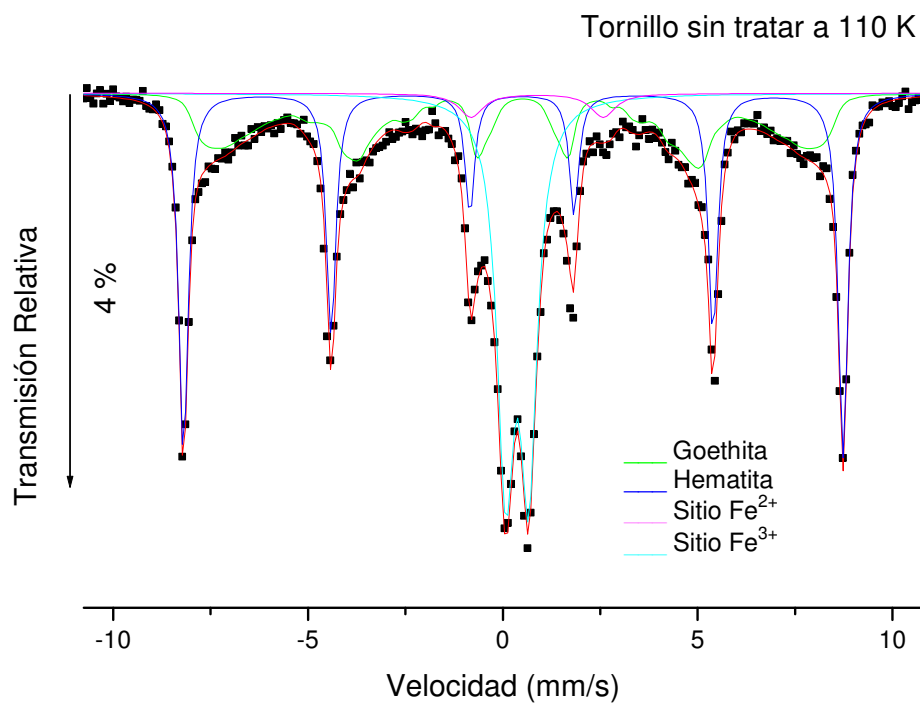


Figura 8.16. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Tornillo sin tratar.

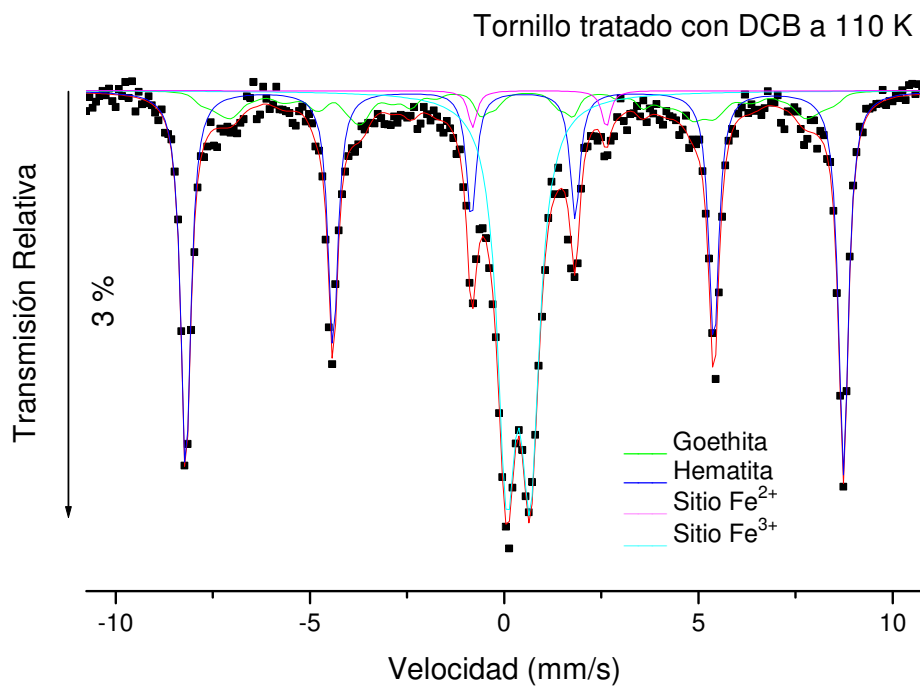


Figura 8.17. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Tornillo tratada con DCB.

Tabla 8.8. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Tornillo sin tratar.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Fe mag	0,37	-0,23		51,17	0,023	21,58
Fe mag	0,38	-0,23		49,89	0,033	31,51
Fe ²⁺	1,43		2,23		0,007	6,91
Fe ³⁺	0,34		0,61		0,042	39,99

Tabla 8.9. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Tornillo tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Fe mag	0,38	-0,21		51,64	0,041	41,86
Fe mag	0,42	-0,34		49,65	0,012	12,19
Fe ²⁺	1,48		2,22		0,004	4,603
Fe ³⁺	0,35		0,63		0,040	41,34

Tabla 8.10. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Tornillo sin tratar.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,50	-0,23		41,40	0,025	31,11
Fe mag	0,49	-0,22		52,49	0,028	34,69
Fe ²⁺	0,99		3,40		0,002	2,93
Fe ³⁺	0,48		0,59		0,025	31,27

Tabla 8.11. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Tornillo tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,58	-0,23		40,40	0,017	15,72
Fe mag	0,49	0,22		52,49	0,048	44,21
Fe ²⁺	1,00		3,41		0,002	1,87
Fe ³⁺	0,48		0,59		0,042	38,20

Los valores de δ están referidos al Fe metálico.

Los espectros a TA de las fracciones arcillosas de Cacao no tratada y tratada con DCB, se muestran en las figuras 8.18 y 8.19. Para el caso del espectro de Cacao no tratada, éste fue ajustado con un sitio magnético atribuido a la hematita, una componente magnética usando una distribución de campo hiperfino, y tres dobletes; dos dobletes fueron asignados a sitios de Fe^{3+} : el doblete de mayor desdoblamiento cuadrupolar puede ser asignado a la montmorillonita como a la illita, como se evidencia por difracción de rayos X, el de menor desdoblamiento corresponde a un sitio en estado superparamagnético, y un doblete asignado al sitio de Fe^{2+} . Pero en el caso de la muestra tratada con DCB, además de los sitios utilizados en la muestra no tratada, fue necesario añadir otra componente magnética de campo hiperfino ligeramente menor. En la fracción arcillosa no tratada el área de los sextetos magnéticos es de alrededor de un 17% del área total, pero debido al tratamiento esta área se ve afectada produciéndose un decremento de ésta en alrededor de un 63%.

Podemos observar que el doblete asignado a Fe^{3+} con $\delta = 0,38 \text{ mm/s}$ y $\Delta E_q = 0,69 \text{ mm/s}$ que debe provenir de las arcillas es afectado por el tratamiento con DCB sufriendo una reducción del área de absorción de aproximadamente 28%, donde probablemente ese Fe^{3+} es extraído de la región interlaminar de la estructura de la arcilla.

Los ajustes de los espectros a 110 K de las muestras Cacao no tratada y tratada con DCB se muestran en la figura 8.20 y 8.21 respectivamente; fue necesario incluir un sitio magnético y dos dobletes en la muestra sin tratar y tratada con DCB, además de una distribución de campo hiperfino. Un doblete fue asignado a un sitio de Fe^{3+} y el otro doblete fue asignado al sitio de Fe^{2+} . La desaparición del doblete asignado a Fe^{3+} con $\delta = 0,39 \text{ mm/s}$ y $\Delta E_q = 0,45 \text{ mm/s}$ observado a TA evidencia la existencia de un comportamiento superparamagnético

En las tres muestras, los espectros tomados a 110 K para las muestras no tratadas y tratadas, revela la existencia de sitios ocupados por Fe^{2+} , los cuales no son visibles en los espectros a TA. Esto podría ser explicado en términos de un proceso de transferencia de carga electrónica de intervalencia “intervalence charge transfer” (IVCT), activo a TA pero suprimido a 110 K.

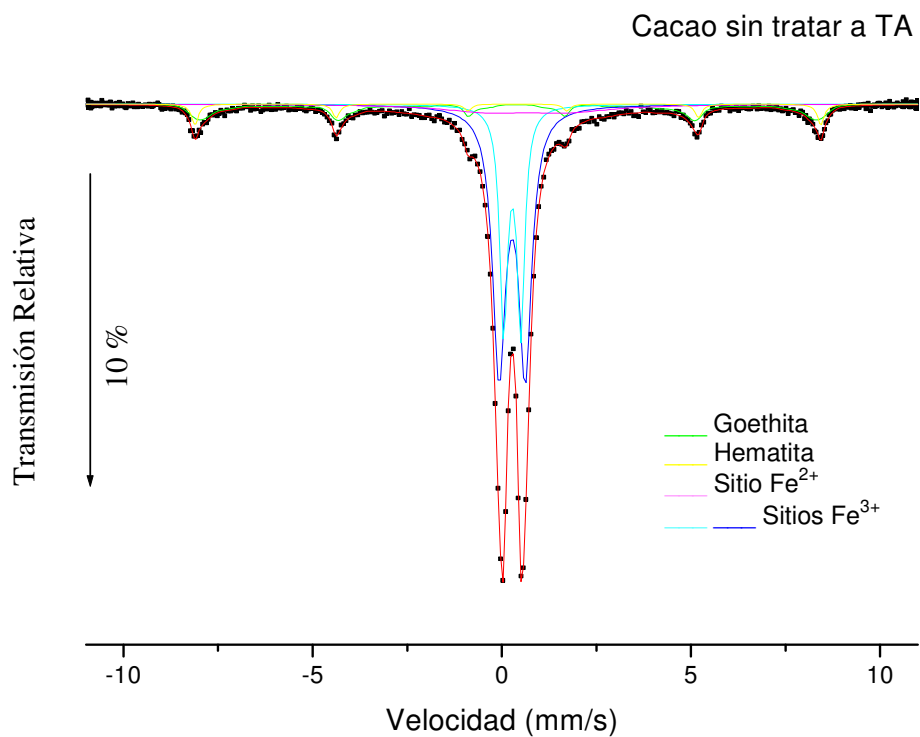


Figura 8.18. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Cacao sin tratar.

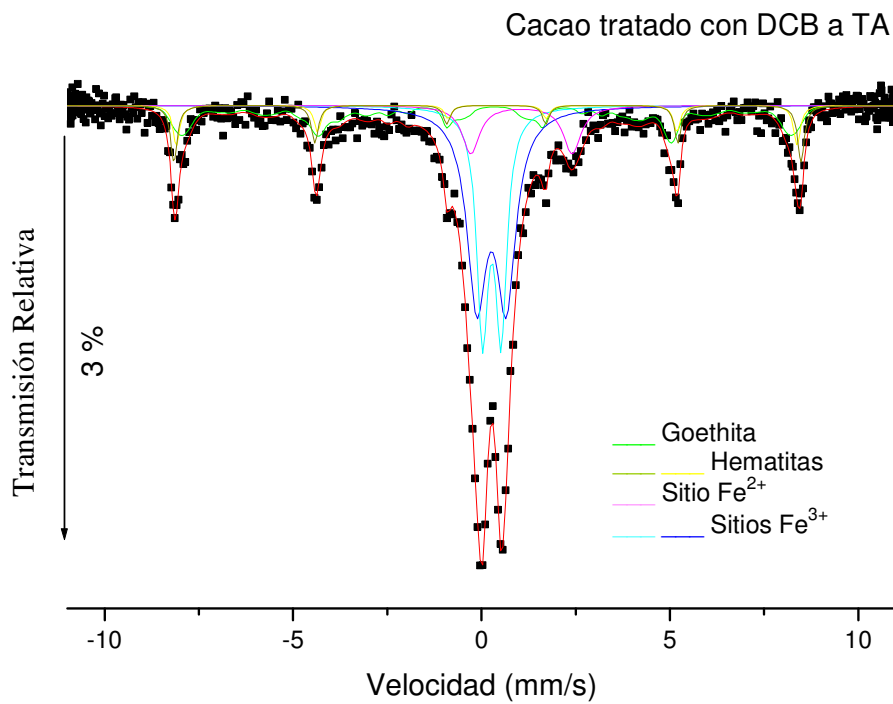


Figura 8.19. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Cacao con tratamiento DCB.

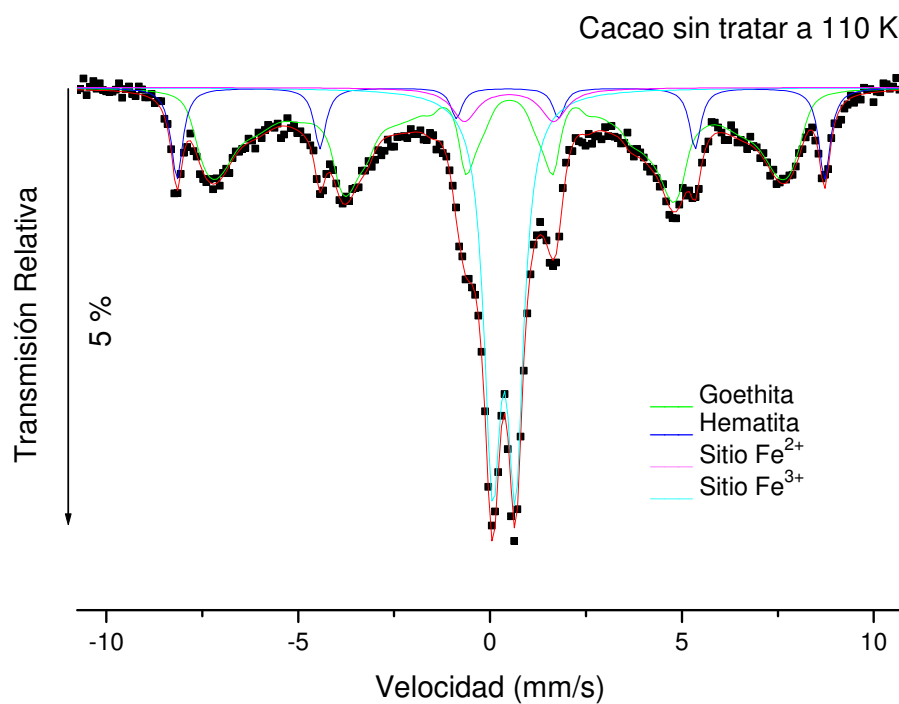


Figura 8.20. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Cacao sin tratar.

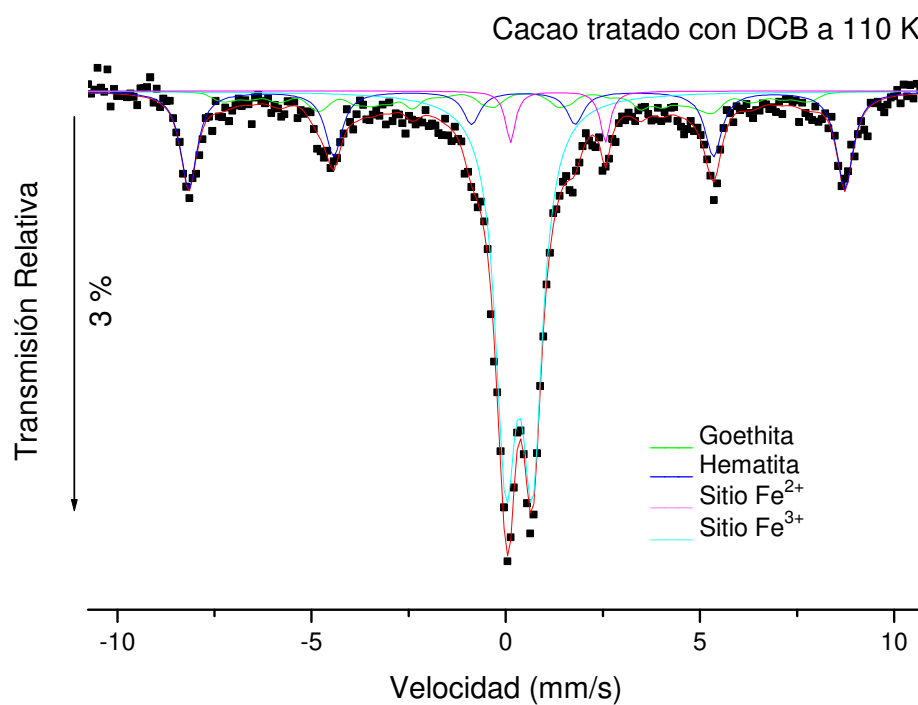


Figura 8.21. Espectro Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Cacao con tratamiento DCB.

Tabla 8.12. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Cacao sin tratar.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,39	-0,22		44,62	0,029	12,91
Fe mag	0,39	-0,25		51,29	0,009	4,12
Fe ²⁺	0,78		2,18		0,018	8,27
Fe ³⁺	0,39		0,45		0,056	24,94
Fe ³⁺	0,38		0,69		0,112	49,76

Tabla 8.13. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente de la fracción arcillosa Cacao tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,35	-0,22		41,83	0,014	19,19
Fe mag	0,39	-0,27		51,09	0,004	5,25
Fe mag	0,39	-0,24		51,61	0,005	7,44
Fe ²⁺	1,17		2,69		0,006	8,25
Fe ³⁺	0,39		0,49		0,017	24,48
Fe ³⁺	0,38		0,78		0,026	35,41

Tabla 8.14. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Cacao sin tratar.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,48	-0,29		39,33	0,104	50,71
Fe mag	0,48	-0,17		52,33	0,024	11,84
Fe ²⁺	0,60		2,32		0,010	4,73
Fe ³⁺	0,47		0,61		0,067	32,73

Tabla 8.15. Parámetros hiperfinos Mössbauer a 110 K de la fracción arcillosa Cacao tratada con DCB.

Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Dist. Ght	0,50	-0,29		35,91	0,014	14,46
Fe mag	0,48	-0,17		52,36	0,025	25,64
Fe ²⁺	1,46		2,42		0,004	4,024
Fe ³⁺	0,45		0,68		0,054	55,88

Los valores de δ están referidos al Fe metálico.

Tabla 8.16 Parámetros hiperfinos Mössbauer de sitios paramagnéticos a temperatura ambiente de las fracciones arcillosas

Muestras	δ (1)	δ (2)	δ (3)	$\Delta E_q(1)$	$\Delta E_q(2)$	$\Delta E_q(3)$	$\Gamma(1)$	$\Gamma(2)$	$\Gamma(3)$	A_2/A_3	Fe^{2+}/Fe^{3+}
Supte	----	0,36	0,37	----	0,67	0,40	----	0,35	0,22	2,91	----
Supte+DCB	----	0,37	0,38	----	0,65	0,48	----	0,50	0,20	5,67	----
Tornillo	1,43	0,34	----	2,23	0,61	----	0,55	0,55	----	----	0,167
Tornillo+DCB	1,48	0,35	----	2,22	0,63	----	0,62	0,55	----	----	0,100
Cacao	0,78	0,38	0,39	2,18	0,69	0,45	1,85	0,41	0,25	2,00	0,107
Cacao+DCB	1,17	0,38	0,39	2,69	0,78	0,49	0,57	0,62	0,37	1,53	0,140

Γ - ancho de línea, A_2/A_3 – razón de ocupancia de sitios de Fe^{3+} con mayor a menor ΔE_q .

(1) correspondiente a sitio de Fe^{2+} , (2) y (3) correspondientes a sitios de Fe^{3+} .

DCB = ditionito citrato bicarbonato.

La tabla 8.16 muestra los sitios paramagnéticos obtenidos por EM a temperatura ambiente de las muestras no tratadas y tratadas con DCB. Se observa que los corrimientos isoméricos de los sitios de Fe^{3+} de las muestras tratadas son similares a las muestras no tratadas, pero los desdoblamientos cuadrupolares son ligeramente diferentes, observándose un marcado incremento del desdoblamiento cuadrupolar en la muestra Cacao tratada. De estos resultados se puede inferir que después del tratamiento con DCB, la ocupancia de los sitios de Fe^{3+} se ha modificado: los sitios con mayor desdoblamiento cuadrupolar están relativamente más poblados.

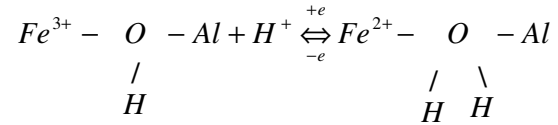
El desdoblamiento cuadrupolar de Fe^{2+} en la muestra Cacao tratada es mayor que en la muestra sin tratar, indicando considerables modificaciones de la geometría del sitio. El ancho de línea del doblete Fe^{2+} para la muestra Cacao es relativamente grande; se intentó resolver este sitio añadiendo dos dobletes de igual ancho pero conllevó a un incremento del χ^2 . Al parecer este sitio de Fe^{2+} ocupa un sólo tipo de sitio y sitios individuales no son posibles, probablemente siendo afectados por distorsiones de la capa octahedral y/o sustituciones isomórficas en vecinos cercanos.

También se aprecia una reducción del ancho de línea de este doblete, asumiéndose entonces que el sitio es ocupado por un solo doblete de Fe^{2+} .

Por otro lado, La razón de Fe^{2+}/Fe^{3+} en la muestra Tornillo tratada ha disminuido en 40% con respecto a la muestra original. Para el caso de la muestra Cacao tratada, la razón de Fe^{2+}/Fe^{3+} ha incrementado en 30% entonces la reducción del Fe^{3+} ha sido ligeramente posible en Cacao.

Para el caso de la muestra Cacao, se puede considerar la hipótesis que en la etapa de la reducción, debido al tratamiento con DCB, involucra la adición de un electrón al Fe^{3+} y

el balance de la carga es mantenida por protonación del grupo OH adyacente. Para el caso de la montmorillonita, que está presente en esta muestra, el balance de la carga puede ser escrito como:



El balance de la carga puede mantenerse si para cada electrón difundiendo a través de la lámina octaedral, está simultáneamente asociado un protón ó diferentes protones difundiendo a través de la interlámina para finalmente penetrar en la lamina octaedral en las inmediaciones del electrón. El pasaje de los electrones a través de las láminas octaedrales causaría algunas modificaciones.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

9.1 CONCLUSIONES

- En suelos tropicales, el efecto de una intensa meteorización causa la pérdida de Si, incrementando la concentración de los óxidos de Fe y Al. Esto podría explicar la diferencia en composición elemental y composición mineral de los suelos estudiados en comparación a suelos alcalinos.
- En los difractogramas de las muestras tratadas con DCB se observa la reducción de las intensidades de las reflexiones asociadas a los óxidos de Fe como goethita presentes en la muestra y el aumento de las intensidades de las reflexiones asociadas a los minerales de arcilla, debido a la acción disolvente más o menos selectiva del método DCB propuesto por Mehra y Jackson.
- Los principales oxihidróxidos de Fe encontrados en las fracciones arcillosas estudiados han sido identificados como hematita y goethita. En el caso de la muestra Supte la hematita aparece como una componente magnética incipiente.
- La efectividad del tratamiento de disolución selectiva sobre los oxihidróxidos de Fe es clara, ésto se puede inferir por la disminución de las áreas de absorción nuclear resonante de los espectros Mössbauer de las muestras tratadas con DCB, particularmente concerniente a la fase de goethita en estado superparamagnético.
- En la muestra Supte tratada se observa ligeros decrecimientos en las intensidades de los óxidos de Fe y la aparición de minerales como olivina, calcita, gibbsita y clorita cálcica superpuestos con los picos de caolinita, además de la evidencia de partheita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$). Esto significa que dichos minerales se encontraban encorazados por óxidos de hierro y el tratamiento con DCB hizo posible observar sus reflexiones que no eran visibles en la muestra no tratada.
- Dado que la caolinita fue identificada en los difractogramas de rayos X, puede existir una contribución de la misma al doblete de Fe^{3+} de las fracciones de arcilla de Tornillo y Supte. Los valores de los parámetros Mössbauer da cuenta de la baja cristalinidad y/o sustitución de cationes de Fe de los minerales por otros cationes como el Al, que se encuentran presentes en la estructura de la caolinita y partheita.

- El doblete intenso de Fe^{3+} para el caso de la muestra Supte, es asignado a la caolinita y ésto es confirmado por los resultados de DRX. En el caso de la muestra Tornillo, el doblete más intenso podría estar asociado a moscovita, illita o minerales interestratificados, como se evidencia en DRX.
- Los espectros tomados a 110 K, para las muestras tanto tratadas como no tratadas, revela la existencia de sitios ocupados por Fe^{2+} , los cuales no son visibles en los espectros a TA. Esto podría ser explicado en términos de un proceso de transferencia de carga electrónica de intervalencia “intervalence charge transfer” (IVCT), activo a TA pero suprimido a 110 K. Las interacciones de intercambio son una consecuencia de la naturaleza cuántica del sistema y no tienen equivalente clásico. Más estudios sobre este fenómeno es requerido.
- La causa del comportamiento particular de una muestra con respecto a otras es desconocido, pero probablemente se deba a susceptibles variabilidades en la composición laminar, propiedades de expansión y ordenamiento estructural de cationes en cada muestra, los cuales podría influenciar en la accesibilidad del agente reductor al Fe octaedral. Así, la distribución de los iones de Fe^{3+} entre los sitios con menor y mayor desdoblamiento cuadrupolar cambian en el curso de la reducción.
- Del análisis elemental por fluorescencia de rayos X se determinó que las concentraciones de Fe son de 4,3%, 4,0%, 4,6% para las muestras Supte, Tornillo y Cacao respectivamente sin tratamiento químico DCB; de los resultados obtenidos por FRX después del tratamiento químico se observó una evidente disminución de casi el 50% de las concentraciones de Fe en cada una de las muestras, concluyéndose que el método químico ha sido efectivo en la eliminación de Fe. Estos resultados se corroboran con los resultados obtenidos por EMT donde se usaron las áreas espectrales obtenidas a 110K como medida de las concentraciones de Fe, teniendo en cuenta que a bajas temperaturas las fracciones libres de retroceso f se tornan similares para todos los sitios estructurales ocupados por Fe en los diferentes minerales que contiene el suelo [40].
- De las concentraciones de Fe determinadas por FRX y de los resultados por EMT se logró determinar el porcentaje de fases magnéticas presentes en cada una de las muestras, existiendo notables diferencias en cada muestra, (los porcentajes se muestran en el anexo).
- De los resultados por la espectroscopia Mössbauer, la muestra con menor contenido de goethita es Tornillo y que no es posible identificar en el difractograma de rayos X,

mientras que en las muestras Supte y Cacao con mayor contenido de goethita, fue posible identificar la presencia de este mineral por DRX, indicando tan solo Cacao una mejor cristalización de goethita que en las otras muestras. La presencia de hematita en las muestras de Supte y Cacao podría estar relacionada a partículas de tamaño muy pequeño. A diferencia de las hematitas presentes en la muestra Tornillo que podrían estar relacionadas a partículas de mayor tamaño y con mejor cristalización. Con respecto al contenido de hematita, es posible aseverar que la muestra Tornillo presenta un mayor contenido de hematita y mejor cristalizada como fue posible identificar por DRX.

- La razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es obtenido de las correspondientes áreas de absorción nuclear resonante. La razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la muestra Tornillo tratada ha disminuido en 40% con respecto a la muestra original. Para el caso de la muestra Cacao tratada la razón de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aumento en 30%, entonces la reducción del Fe^{3+} ha sido ligeramente posible en Cacao.
- Cambios asociados con poca cantidad de reducción de Fe^{3+} , podría ser debido a migraciones de cationes de Fe^{3+} desde sitios de Fe^{3+} con mayor a menor desdoblamiento cuadrupolar.
- Es posible inferir que la distorsión de la capa octaedral, asociada con la reducción del Fe^{3+} y la protonación de los grupos oxidrilos, altere la geometría de algunos de los sitios, cambiando el número relativo de los sitios con mayor y menor desdoblamiento cuadrupolar.

9.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda el uso de otras técnicas analíticas complementarias a las utilizadas en este trabajo que permitan ayudar a aclarar los procesos de reducción del Fe^{3+} , debido a que estos procesos envuelven más que una simple transferencia de un electrón al Fe^{3+} octaedral del mineral de arcilla. Asimismo la ocurrencia de reacciones ancillares producen significativas modificaciones estructurales, algunas de las cuales son reversibles y otras no. Estas técnicas pueden ser resonancia de spín electrónico (RSE), magnetometría (para determinar de susceptibilidad magnética y magnetización). Así mismo, se recomienda que el progreso del proceso de reducción se monitore la transición de transferencia de electrones de intervalencia usando espectroscopia de luz visible a 730 nm [19].

Existen reportes sobre la reducción con ditionito en el que algunos óxidos de hierro son liberados y parcialmente adsorbidos sobre las arcillas. Así como también algunos alúminosilicatos pueden ser disueltos y reabsorbidos [14]. Por tal motivo más estudios sobre este fenómeno son requeridos.

Así también, se recomienda amplificar el estudio de minerales de arcilla interestratificadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mejia, M. Bravo, J. (2008) Caracterización Elemental de Suelos por Fluorescencia de Rayos de Energía Dispersiva. AGRORED Norte.
- [2] Merha, O.P. Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Swineford A. Proceeding of Seventh National conference on Clays & Clay minerals. Washington, DC. p. 317-327.
- [3] Donald L. Sparks (2003) Environmental Soil Chemistry. Elsevier science, USA.
- [4] Cornell and Schwertmann (1996) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH publishers, New York. p. 573.
- [5] Morup, S. Madsen, M. Franck, J. (1983) A new interpretations of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: “super-ferromagnetism” or “super-spin-glass” behaviour? Journal of Magnetism and Magnetic Materials 40. p. 163-174.
- [6] Coey, J.M.D. Readman, P.W. (1973) New spin structure in an amorphous ferric gel. Nature 246. p. 476-478.
- [7] Coey, J.M.D. (1988) Magnetic properties of iron in soil iron oxide and clay. En: Stucki, J.W. Gooman, B.A. and Schwermann, U. (eds) Iron in soils and clay minerals. D. Reidei Publ. Co. 397-466.
- [8] Kampf, N. Scheinost, A.C. and Schulze, D.G. (2000) Oxide minerals. En Handbook of Soil Science (ed. Sumner, M.E.), pp.125-168, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [9] Schwertman, U. Cornell, R.M. (1991) Iron Oxide in the Laboratory. VCH, Weinheim. p.137.
- [10] Fleisch, J.R. Grimm, R. Grubler, J and Gutlich, P. (1980) Determination of the aluminum content of natural and synthetic aluminogothites using Mossbauer spectroscopy. J Phys, 41 CI 169-170.
- [11] Millot, G. (1963) Geologie des Argiles, Masson, Paris.
- [12] Rice, C.M. Williams, J.M. (1969) Mineral Mag. 37.
- [13] Goodman, B.A. Wilson, M.J. (1973) Mineral. Mag. 39.
- [14] Stucki, J.W. Bailey, G.W. Gan, H. (1996) Oxidation – reduction mechanisms in iron – bearing phyllosilicates. Applied Clay Science. 10. p. 417 – 430.
- [15] Stucki, J.W. Golden, D.C, Roth, C. B. (1984^a) The preparation and handling of dithionite-reducide smectite suspensions. Clays & Clay Mineral 32. p. 191-197.

- [16] Lear, P.R. Stucki, J.W. (1985) Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays & Clay Mineral.* 33. p. 539-545.
- [17] Stucki, J.W. Lear, P.R. (1989) Variable oxidation state of iron in the crystal structure of smectite clay minerals. In: L.M Coyne, D. Blake and S. McKeever (Editors), *Structure and Active Sites of Minerals*. American Chemical Society, Washington, D.C. p. 330-358.
- [18] Neta, P. Huie, R.E. Rose, A.B. (1988) Rate constants for reaction of inorganic radicals and aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17. p. 1031-1032, 1128-1141.
- [19] Lear, P.R. Stucki, J.W. (1987) Intervalence electron transfer and magnetic exchange interaction in reduced nontronite. *Clays & Clay Mineral.* 35. p. 375-378.
- [20] Stucki, J.W. Roth, C.B. (1977) Oxidation-reduction mechanism for structural iron in nontronite. *Soils Sci. Soc. Amer. J.* 45. p. 633-637.
- [21] Khaled, E.D. Stucki, J.W. (1991) Effects of iron oxidation state on cation fixation in smectites. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 55. p. 550-554.
- [22] Zener, C. (1951) Interaction between the *d* shells in the transition metals. *Phys. Rev.* 81. p. 440-444.
- [23] Schatz, P.N. (1980) A vibronic coupling model for mixed-valence compounds and its application to real systems. *Mixed –Valence Compounds*, D.B Brown, ed. D Reidel, Boston. 115-188.
- [24] Smart, J.S. (1966) *Effective Field Theories of Magnetism*. Saunders, Philadelphia.
- [25] Martin, D.H. (1967) *Magnetism in Soils*. Iliffe, London.
- [26] Parkomenko, E.I. (1982) Electrical resistivity of minerals and rocks at high temperature and pressure. *Rev Geophys. Space Phys* 20. p. 597-599.
- [27] Goodenough, J.B. (1980) The Verwey transition revisited. P. 413-425, in D.B. Brown (ed.) *Mixed Valence Compounds*. D. Reidel, Dordrecht.
- [28] Coey, J.M.D. Moukarika, A and McDonagh, C.m. (1982) Electron hopping in cronstedtite. *Solid State Comm.* 41. p. 797-800.
- [29] Goodenough, J.B. (1963) *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, New York- p. 393.
- [30] Ballet, O. Coey, J.M. (1982) Magnetic properties of sheet silicates; 2:1 layer minerals. *Phys. Chem. Miner.* 8. p. 218-229.

- [31] Moore, D.M and Reynolds, R. C. Jr. (1997) X Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Materials, 2^{da}. Edición, Oxford University Press. p. 378.
- [32] Bancroft, G.M. (1974) Mössbauer spectroscopy. McGraw Hill, New York.
- [33] Ingalls, R. (1964) Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. Phys.Rev. 133. p. A787-A795.
- [34] Gibbs, T. C. (1976) Principles of Mössbauer Spectroscopy, 1^{ra} Edición, Halsted Press Book.
- [35] Margulies, S. Erhman, JR. (1961) Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. Nuccl Inst Meth 12. p. 131-137.
- [36] Birkeland (1999) Reasons for soil profile differences – Jenny’s 5 factors of soil formation. Soil Geomorphology 12. p. 29-50.
- [37] Carroll Dorothy (1969) Clay Minerals: A guide to their X-ray identification. The Geological Society of America. Special paper.
- [38] Brand, R. A. (1997) Normos Mössbauer Fitting Program. User’s guide.
- [39] Bravo, J.C. (2007) Espectroscopia Mössbauer de Velocidad Cero y Aplicaciones, Revista de Investigación. Facultad de Ciencias Físicas. UNMSM.
- [40] Mijovilovich, A.E. (1997) Tesis doctoral: Estudios Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe: Aplicación al estudio de suelos.

ANEXOS

SISTEMA DE CLASIFICACIÓN DE SUELOS DE LA FAO-UNESCO

En 1974, la Organización de agricultura y alimento de las Naciones Unidas (FAO) publico el mapa de los suelos del mundo. El objetivo la correlación de los suelos del mundo; la meta un mapa con una leyenda común que permita transferir conocimientos sobre uso y manejo de los suelos.

Inicialmente, la leyenda para dicho mapa consistió de 24 ('primer nivel') "Grupos principales de suelo" comprendiendo un total de 106 ('segundo nivel') "Unidades de suelo".

En 1990, se publico una 'leyenda revisada' y se introdujo un tercer nivel de subunidades de suelo para sustentar el inventario de suelos a escalas más grandes. Las subunidades de suelos no fueron definidas como tales sino que fueron dadas pautas para su identificación y nombre.

THE WORLD REFERENCE BASE FOR SOIL RESOURCES (WRB)

In 1998 la Unión Internacional de la Ciencia del Suelo (UICS) oficialmente adopto la World Referente Base for Soil Resources como el sistema de unión para la correlación de suelos. La estructura, conceptos y definición de la WRB esta fuertemente influenciada por el sistema de clasificación de suelos de la FAO- UNESCO.

La estructura, definición y conceptos de la WRB propuso 30 grupos de referencia de suelos agrupando más de 200 ('segundo nivel') unidades de suelos.

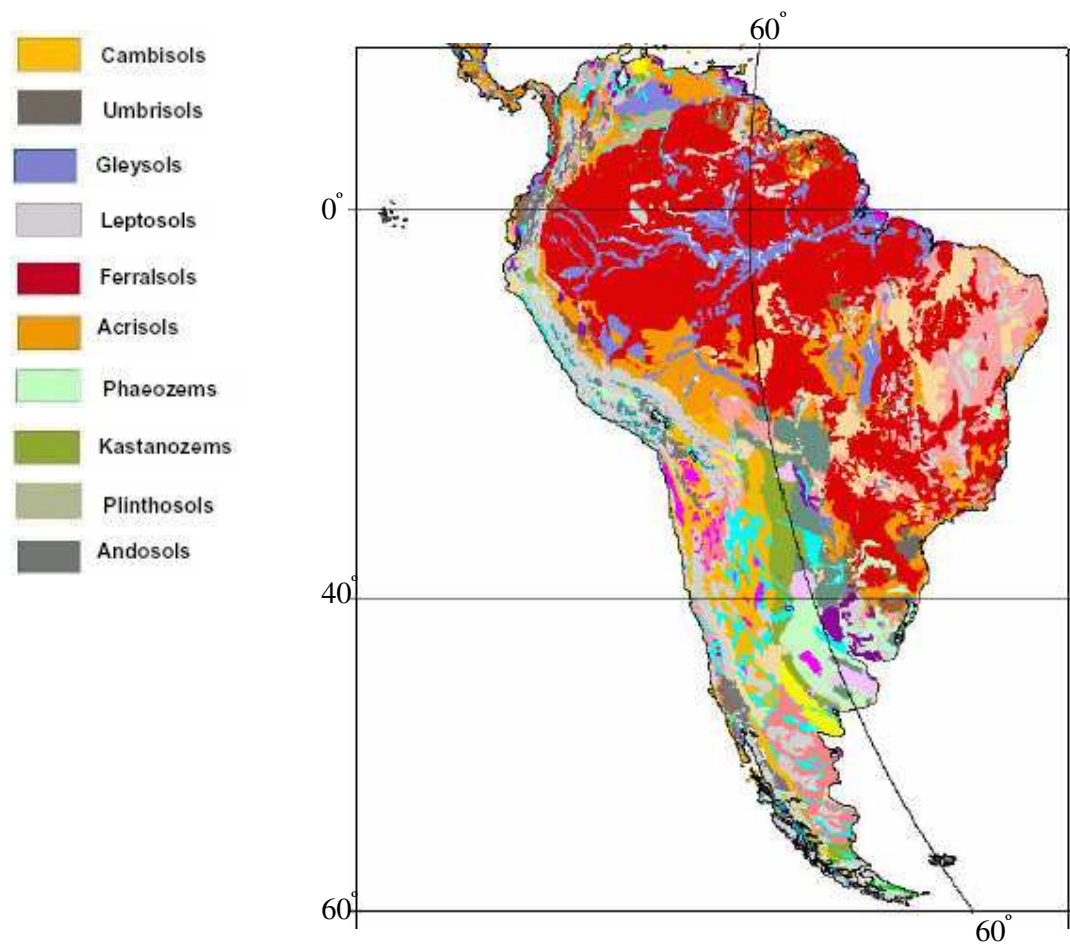
Estos 30 grupos de suelos referenciales están agrupados en 10 'conjuntos' compuestos como sigue:

- ❖ Primero, se hizo una separación entre los suelos orgánicos y los suelos minerales; todos los suelos orgánicos están agrupados en el conjunto 1.
- ❖ Segundo, los grupos de suelos minerales están cada uno situados en los 9 diferentes conjuntos restantes, base de los 'identificadores dominantes', e.d. aquellos factores para la formación de los suelo estén claramente condicionados.

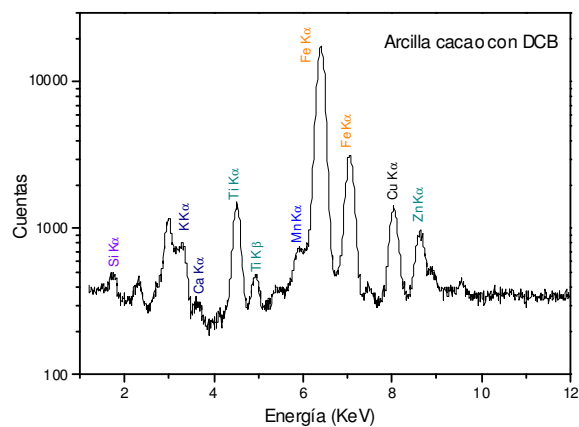
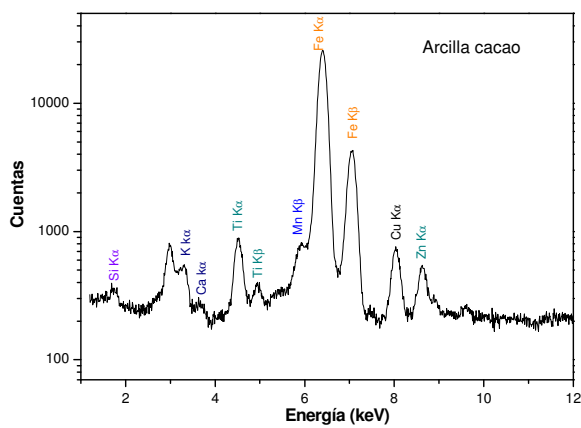
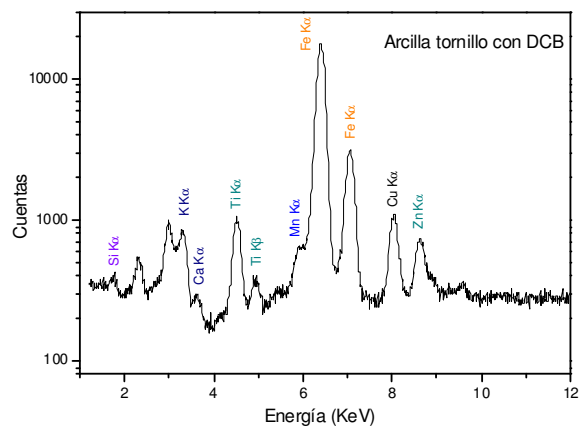
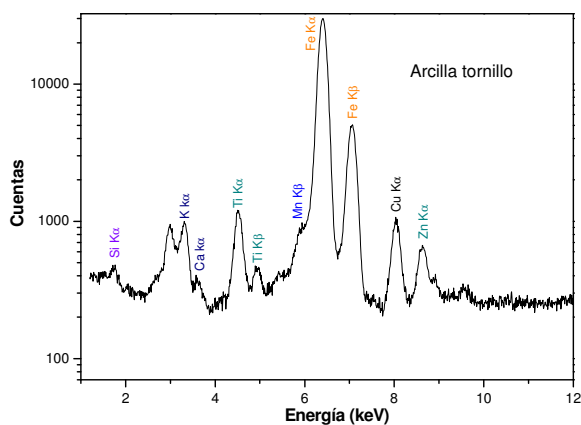
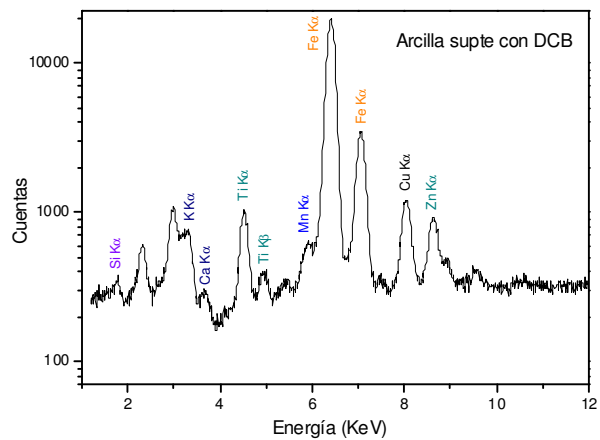
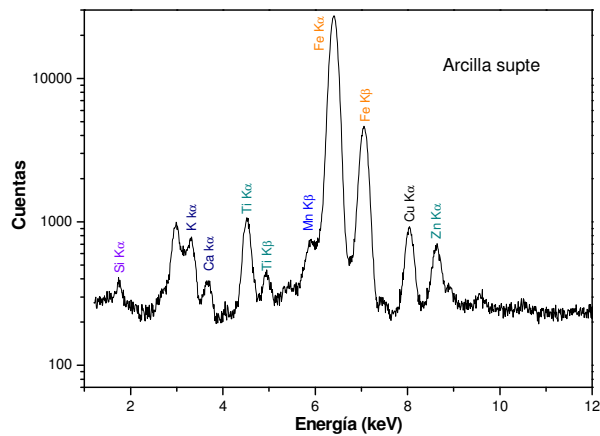
TODOS LOS GRUPOS REFERENCIALES DE LA WRB

Conjunto 1	Suelos Orgánicos	HISTOSOLS
Conjunto 2	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por la influencia humana	ONTHROSOLS
Conjunto 3	<p>Suelos minerales cuya formación fue condicionado por su material madre.</p> <ul style="list-style-type: none"> Suelos desarrollados de material volcánico Suelos desarrollados por el desplazamiento de arenas residuales. 	<p>ANDASOLS ARENOSOLS VERTISOLS</p>
Conjunto 4	<p>Suelos minerales cuya formación fue condicionado por su topografía y fisiográfica.</p> <ul style="list-style-type: none"> Suelos en planicies bajas con nivel topográfico. Suelos en regiones elevadas sin nivel topográfico. 	<p>FLUVISOLS GLEYSOLS LEPTOSOLS REGOSOLS</p>
Conjunto 5	Suelos minerales cuya formación es condicionada por su límite de edad.	CAMBISOLS
Conjunto 6	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por el clima (trópicos húmedos).	<p>PLINTHISOLS FERRASOLS NITRISOLS ACRISOLS ALISOLS LIXISOLS</p>
Conjunto 7	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por el clima de regiones áridas y semi- áridas	<p>SOLOCHAKS SOLONETZ GYPSISOLS DURISOLS CALCISOLS</p>
Conjunto 8	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por climas de regiones forestales.	<p>KASTANAZEMS CHERNAZEMS PHAEZEMS</p>
Conjunto 9	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por climas de regiones húmedas.	<p>PODZOLS PLANASOLS ALBELUVISOLS LUVISOLS UMBRISOLS</p>
Conjunto 10	Suelos minerales cuya formación fue condicionada por climas de regiones frías (regiones árticas).	CRYOSOLS

DISTRIBUCIÓN DE LOS SUELOS EN EL PERU



ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS



La tabla muestra las concentraciones de Fe total determinadas por FRX y el porcentaje de la fase magnética correspondiente obtenida por EMT

	<i>Supte sin DCB</i>		<i>Supte con DCB</i>	
	FRX	EMT	FRX	EMT
	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>
TA	4,30 %	0,24 %	2,8 %	0,34 %
110 K	4,30 %	3,28 %	2,8 %	1,78 %
	<i>Tornillo sin DCB</i>		<i>Tornillo con DCB</i>	
	FRX	EMT	FRX	EMT
	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>
TA	4,0 %	2,12 %	2,6 %	1,40 %
110 K	4,0 %	2,16 %	2,6 %	1,55 %
	<i>Cacao sin DCB</i>		<i>Cacao con DCB</i>	
	FRX	EMT	FRX	EMT
	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>	<i>Fe total</i>	<i>Fase magnética</i>
TA	4,6 %	0,78 %	2,20 %	0,70 %
110 K	4,6 %	2,87 %	2,20 %	0,88 %